

**Mikrostrukturelle Eigenschaften von Quarz als Bestandteil  
spät reagierender, alkaliempfindlicher Zuschläge**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor - Ingenieur

an der Fakultät Bauingenieurwesen,  
der  
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von  
Anna Maria Berninger  
aus Coburg

Gutachter:

1. Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark
2. Prof. Dr.-Ing. D. Heinz
3. PD Dr. G. Klöß

Tag der Disputation: 10. Dezember 2004



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit wurde während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar angefertigt. Finanziell wurde sie dankenswerterweise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Arbeitskreis industrielle Forschungsförderung unterstützt.

Mein besonderer Dank im Zusammenhang mit dieser Arbeit gilt Dr. E. Freyburg, der mir jederzeit mit Diskussionsbereitschaft, fachlichem Rat und moralischer Unterstützung zur Seite stand. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. J. Stark für das entgegengebrachte Vertrauen und die fachlichen Anregungen.

Dank gilt auch allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeitern des Institutes für ihre Hilfsbereitschaft und die konstruktive Zusammenarbeit.

Anna Maria Berninger





---

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis .....	5
1 Einleitung.....	9
2 Mechanismen der Alkali-Kieselsäure-Reaktion.....	10
2.1    Bildung von Alkalihydroxid im Zement .....	11
2.2    Lösungsprozeß.....	12
2.3    Gelbildung .....	14
3 Idealer und realer Kristall .....	16
3.1    Allgemeine Betrachtungen .....	16
3.2    Stress.....	17
3.3    Korngrenzen .....	17
3.4    Mikrokristallite .....	19
4 Untersuchung realer Kristalleigenschaften mittels Röntgenbeugung .....	21
4.1    Theoretische Grundlagen.....	21
4.1.1    Literaturauswertung [36] .....	21
4.1.2    Einfluss der Realstruktur auf Röntgenbeugungskurven .....	22
4.1.3    Die Rietveldmethode .....	25
5 Untersuchung von Gesteinsdünnschliffen unter dem Polarisationsmikroskop .....	29
5.1    Optische Eigenschaften von Kristallen.....	29
5.1.1    Lichtbrechung.....	29
5.1.2    Doppelbrechung und Polarisaton .....	31
5.2    Polarisationsmikroskopie.....	33
5.2.1    Das Polarisationsmikroskop .....	33
5.2.2    Undulöse Auslöschung .....	35
5.2.3    Undulöse Auslöschung als Kriterium für die Empfindlichkeit von Quarz .....	35
5.2.4    Beurteilung von Gesteinsdünnschliffen [68].....	36
6 Versuche .....	39
6.1    Einfluss der Messparameter auf die Bestimmung von Realstruktureigenschaften .....	
mit Hilfe von Röntgenbeugungsdaten .....	39

6.1.1	Einfluss der Blenden.....	39
6.1.2	Einfluss von Schrittweite und Schrittzeit .....	39
6.1.3	Streuung der Einzelergebnisse.....	40
6.2	Einfluss der Mahlfeinheit .....	40
6.2.1	Quarz .....	40
6.2.2	Kieselkalk .....	40
6.3	Löslichkeit verschiedener SiO <sub>2</sub> -Modifikationen bei unterschiedlichen pH-Werten 41	
6.3.1	Löslichkeit in KOH-Lösung .....	41
6.4	Untersuchung von Quarzproben.....	41
6.4.1	Löslichkeit von Quarzproben definierter Größe in basischen Lösungen .....	41
6.4.2	Bestimmung des Si-Gehaltes in den Lösungen .....	42
6.4.3	Bestimmung von mikrostrukturellen Eigenschaften und Phasenbestand .....	
	mit Hilfe der Rietveldmethode .....	42
6.4.4	Mikroskopische Untersuchungen an Gesteinsdünnschliffen.....	43
6.4.5	Untersuchung der Gesteinsproben unter dem Lichtmikroskop .....	43
6.5	Untersuchung weiterer potentiell AKR-gefährdeter Zuschläge .....	43
6.5.1	Löslichkeit von unterschiedlichen Gesteinsproben definierter Größe .....	
	in basischer Lösung .....	43
6.5.2	Bestimmung des Si-Gehaltes in den Lösungen .....	44
6.5.3	Bestimmung von mikrostrukturellen Eigenschaften und Phasenbestand .....	
	mit Hilfe der Rietveldmethode .....	44
6.5.4	Untersuchung der Gesteinsproben unter dem Lichtmikroskop .....	45
7	Ergebnisse.....	45
7.1	Einfluss der Messparameter.....	45
7.1.1	Einfluss der Blenden.....	45
7.1.2	Einfluss der Schrittweite und Schrittzeit .....	45
7.1.3	Streuung der Einzelergebnisse.....	47
7.2	Einfluss der Mahlfeinheit .....	48
7.2.1	Quarz .....	48
7.2.2	Kieselkalk .....	49
7.3	Löslichkeit verschiedener SiO <sub>2</sub> -Modifikationen bei unterschiedlichen pH-Werten 50	
7.3.1	Theoretische Betrachtungen .....	50

7.3.2	Opal .....	52
7.3.3	Flint.....	54
7.3.4	Chalcedon .....	55
7.3.5	Bergkristall .....	55
7.3.6	Zusammenfassung .....	56
7.4	Quarzproben .....	57
7.4.1	Löslichkeit .....	57
7.4.2	Si-Gehalt der Lösungen .....	61
7.4.3	Bestimmung von Kristallitgrößen und RMS-strain mittels Röntgenbeugung..	62
7.4.4	Auswertung der Dünnschliffe.....	66
7.4.5	Vergleich der Einordnung der Proben nach der Beurteilung der Dünnschliffe ... mit den Mikrostrukturergebnissen aus der Röntgenbeugungsanalyse .....	72
7.4.6	Auswertung der Untersuchungen der Gesteinskörner am Lichtmikroskop .....	75
7.5	SiO <sub>2</sub> -haltige Gesteinsproben außer Stressquarz .....	78
7.5.1	Löslichkeit .....	78
7.5.2	Si-Gehalt der Lösungen .....	79
7.5.3	Phasenbestand und mikrostrukturelle Eigenschaften .....	79
7.5.4	Untersuchung am Lichtmikroskop .....	83
7.5.5	Untersuchungen am Elektronenmikroskop .....	92
8	Vergleich der Versuchsergebnisse.....	101
8.1	Allgemeine Betrachtungen .....	101
8.1.1	Rheinkies (Proben R).....	103
8.1.2	Kieselkalk .....	113
8.1.3	Kieselschiefer .....	115
8.1.4	Grauwacke .....	116
8.1.5	Porphyr .....	117
8.1.6	Quarzit .....	119
9	Ergebnisse und Ausblick .....	121
9.1	pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von SiO <sub>2</sub> .....	121
9.2	Vergleich zwischen Dünnschliffmikroskopie und Röntgenbeugung als Methoden .... zur Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit von Stressquarz.....	122

---

9.3	Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Löslichkeit von Stressquarz .....	123
9.4	Zusätzlicher Einfluss von Calcit .....	124
9.5	Einfluss weiterer Phasen .....	125
9.6	Ausblick .....	125
10	Literaturverzeichnis .....	127
11	Anhang .....	133
11.1	Si-Gehalte in den Versuchslösungen der Stressquarzproben .....	133
11.2	Quantitative Analyse und Mikrostruktur aus Röntgenbeugungsdaten .....	135
11.3	Auswertung der Dünnschliffe aller Stressquarzproben .....	139
11.4	Untersuchung der Stressquarzproben unter dem Lichtmikroskop .....	143
11.5	Si-Gehalte in den Versuchslösungen der Gesteins-Proben außer Stressquarz .....	147
11.6	Rheinkies (Proben R) .....	148
11.7	Oberrheinkies (Proben O) .....	152
11.8	Wallendorfer Kies (Proben W) .....	155
11.9	Stressquarz Boxberg (Proben B) .....	159

# 1 Einleitung

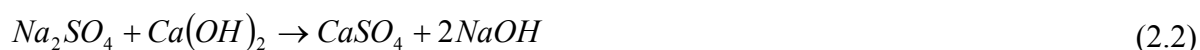
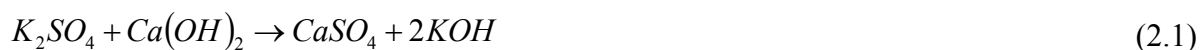
Zwischen den Jahren 1920 und 1930 kam es an der kalifornischen Küste zu Bauschäden an Brücken und Fahrbahnen [1], die sich vor allem in einer deutlichen Rissbildung äußerten. Seither werden immer wieder Bauschäden beschrieben, deren Ursache in der Reaktion von Zuschlägen, die „reaktive“ Kieselsäure enthalten, mit der Porenlösung des Betons zu sehen ist. Diese Reaktion wird als Alkali-Kieselsäure Reaktion (AKR) bezeichnet [2]. Seit der ersten Veröffentlichung von Stanton [3] über die „alkali-aggregate reaction“ an opalhaltigen Zuschlägen sind hunderte von Forschungsarbeiten zu diesem Thema durchgeführt und deren Ergebnisse veröffentlicht worden [4]. Trotz eingehender Forschung seit mehr als 80 Jahren ist weder der Mechanismus der AKR vollständig geklärt noch eine eindeutige Voraussage über die Gefährdung von Bauwerken oder Bauteilen mit potentiell AKR-empfindlichen Zuschlägen möglich. Das liegt vor allen Dingen daran, dass es sich bei der AKR um eine Reaktion handelt, die aus einer komplexen Abfolge chemischer und physikalischer Prozesse besteht, die in ihrer Gesamtheit zu einer Schädigung von Beton bzw. Betonbauteilen und Bauwerken führen können. Eine geschlossene Beschreibung und Behandlung dieser Reaktion ist nicht möglich, solange keine befriedigende Kenntnis über den Ablauf der einzelnen Schritte vorliegt. Dazu bedarf es grundsätzlicher Untersuchungen der einzelnen chemischen und physikalischen Reaktionsschritte sowie einer möglichst quantitativen Bewertung der verschiedenen Einflussfaktoren. Grundsätzlich gibt es weltweit eine ganze Reihe von Richtlinien und Normen, die dazu verhelfen sollen, Schädigungen an Bauwerken durch AKR zu verhindern. In Deutschland ist das momentan gültige Regelwerk die sogenannte Alkali-Richtlinie des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) [5]. Sie dient zur Beurteilung von Zuschlag nach DIN 4226 [6, 7, 8] mit alkaliempfindlichen Bestandteilen. Dabei bezieht sich der Teil 2 der Richtlinie auf Zuschläge mit Opalsandstein, Kieselkreide und Flint aus bestimmten Gewinnungsgebieten. Hier wird eine reine Zuschlagprüfung gefordert. Teil 3 der Richtlinie bezieht sich auf präkambrische Grauwacken und andere alkaliempfindliche Gesteine. Gefordert werden hier Prüfungen der Zuschläge selbst sowie Prüfung an Betonbalken und 30er Würfeln in der Nebelkammer. Für die meisten in der Richtlinie genannten Zuschläge bilden die Prüfungen und Vorschriften eine ausreichende Sicherheit, um eine AKR zu vermeiden. Dennoch treten immer wieder Schäden mit Zuschlägen auf, die nach der Alkali-Richtlinie als unempfindlich eingestuft werden müssten. Dabei handelt es sich in der Regel um Schadensfälle, die erst nach mehreren Jahren mit spät reagierenden, AKR-empfindlichen Zuschlägen auftreten. Zu diesen Zuschlägen, die gegebenenfalls speziell im Nebelkammertest innerhalb von neun Monaten keine signifikante Dehnung ( $< 0,6\text{mm/m}$ ) aufweisen, gehören Stressquarze, Kieselkalk, Granit, Porphyry, Kieselschiefer und Grauwacke. Die vorliegende Arbeit dient speziell der Beurteilung und Einordnung von unterschiedlichen kristallinen Quarzvarietäten sowie der Ermittlung geeigneter Untersuchungsmethoden für die Beurteilung der AKR-Empfindlichkeit von Quarz.



anders. Es kommt in weit geringerem Maße zu Anlösung oder Auflösung der Zuschläge, dafür spielt die Bildung von Rissen für eine Betonschädigung eine erhebliche Rolle. Es genügen kleine geschädigte Bereiche im Zuschlagkorn, in denen Lösung und Gelbildung stattfindet, die unter geeigneten Bedingungen dann zu Quellen und schließlich zu Rissbildung führt. Nachdem die gebildeten Risse sich in der Regel in die Betonmatrix fortsetzen, kann es auch bei relativ geringer Löslichkeit der Steine zu erheblichen Betonschäden kommen. Obwohl der grundsätzlicher Ablauf der AKR bekannt ist [2], ist eine quantitative Vorhersage bis heute nicht möglich. Das liegt unter anderem daran, dass -speziell bei den spät reagierenden Zuschlägen- bis jetzt die ausschlaggebenden Faktoren für eine AKR nicht quantifizierbar sind. Für ein klares Verständnis der Reaktion ist es nötig die einzelnen Reaktionsschritte getrennt zu betrachten. Eine geschlossene mathematische Behandlung der AKR ist wegen der großen Zahl der Einflussparameter bis jetzt nicht möglich. Allerdings gibt es eine Reihe von Vorschlägen für den Mechanismus der AKR bzw. ihre Teilprozesse [9, 10, 11, 12]. In der vorliegenden Arbeit sind detailliert die Fragestellungen bearbeitet, die in Bild 2.1 mit einem Fragezeichen gekennzeichnet sind.

## 2.1 Bildung von Alkalihydroxid im Zement

In alkalireichen Portlandzementklinkern sind einige der Silikat-, Aluminat- und Sulfationen nicht durch  $\text{Ca}^{2+}$  sondern durch  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$  als Gegenionen ausgeglichen [9]. Während die Hauptklinkerphasen im Zement mit Wasser zu Calcium-Silikat-Hydratphasen (C-S-H) und Calciumhydroxid reagieren, geht leichtlösliches Natrium- und Kaliumsulfat in Lösung und reagiert dann mit Portlandit zu Calciumsulfat und Kalium- bzw. Natriumhydroxid [13].



Die Sulfationen werden durch Bildung schwerlöslicher Sulfatphasen (Ettringit) [14] aus dem chemischen Gleichgewicht entfernt, wodurch sich das Reaktionsgleichgewicht auf die rechte Seite verschiebt. Gängige Alkaliegehalte in Klinkern liegen zwischen 0,1% und 1,5%  $\text{K}_2\text{O}$  und 0,1% bis 0,8%  $\text{Na}_2\text{O}$  (in Amerika ca. 1%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) [15]. Durch das Vorhandensein von Alkalihydroxiden reagiert Porenlösung im Beton stark basisch. Je nach Alkaliegehalt können Konzentrationen in der Porenlösung von bis zu 900mmol/l ( $\text{OH}^-$ ) erreicht werden, was einem pH-Wert von 13,9 entspricht. Durch die Verwendung Alkaliarmer Zemente ist es möglich, den pH-Wert der Porenlösung niedriger zu halten. Der momentan gültige Grenzwert zur Vermeidung einer AKR bei Verwendung alkaliempfindlicher Zuschläge liegt für Zement bei einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Äquivalent von  $\leq 0,6\%$  (sog. NA-Zement) bei normalen Zementgehalten im Beton ( $<500\text{kg/m}^3$ ) [16]. Das entspricht in etwa einer  $\text{OH}^-$ -Ionenkonzentration in der Porenlösung

von 500 mmol/l [17]. Weitere Quellen für Alkalien, die in der Porenlösung wirksam werden können, sind alkalihaltige Zuschläge (z.B. Granit), alkalihaltige Zusatzmittel (z.B. Verflüssiger) sowie von Außen Tausalz, Meerwasser und andere alkalihaltige Wässer.

## 2.2 Lösungsprozeß

Auf Grundlage der unter Kapitel 2 angegebenen Literatur beschreiben Bulteel et al. [18] die Hauptschritte der AKR wie folgt.



Dabei repräsentiert  $\text{SiO}_2$  eine  $\text{Q}_4$ -Gruppe, die vier Sauerstoffatome mit vier Nachbarn teilt, während  $\text{SiO}_{5/2}^-$  eine  $\text{Q}_3$ -Gruppe darstellt (deprotonierte Silanolgruppe) wie sie in basischer Lösung an der Oberfläche der Quarzkörner (wie auch der Körner aus amorphem  $\text{SiO}_2$ ) vorliegt.

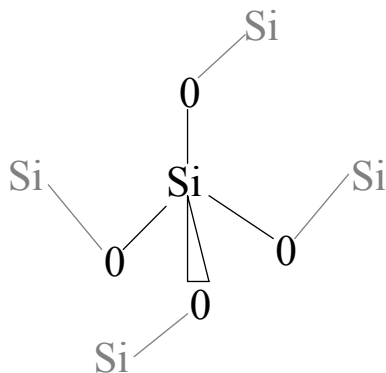


Bild 2.2:  $\text{Q}_4$ -Gruppe

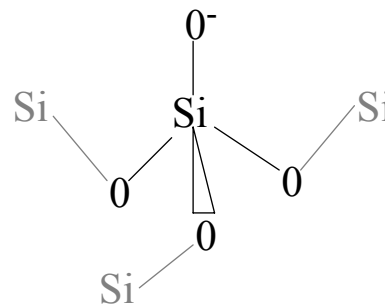


Bild 2.3:  $\text{Q}_3$ -Gruppe

Ein weiterer Angriff von  $\text{OH}^-$  soll nach Bulteel zur Bildung von Oligomeren und  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  führen.



Das Dianion kann dann mit Calciumionen zu Calciumsilikathydrat (C-S-H) oder mit Calcium- und Kaliumionen zu Calcium-Kaliumsilikathydrat (C-K-S-H) weiter reagieren. Berücksichtigt man die, von Eickenberg [19] ermittelte zweite Dissoziationskonstante der Monokieselsäure von  $K=10^{-21}$ , so ist die Bildung des Kieselsäuredianions eher unwahrscheinlich, da bei den in Frage kommenden pH-Werten bevorzugt das Kieselsäuremonoanion entsteht. Vielmehr ist davon auszugehen, dass ein weiterer Angriff von  $\text{OH}^-$  zu einem Bindungsbruch



der Si-O-Si-Bindung (Siloxan-Bindung) führt [20, 21]. Bei einer anderen Betrachtungsweise [22] wird davon ausgegangen, dass es primär zu einer Reaktion von SiO<sub>2</sub> mit Wasser kommt.



Je nach dem Grad der Kristallisation beziehungsweise dem Grad der Gitterstörungen ist SiO<sub>2</sub> sehr unterschiedlich gut löslich. So findet man in der Literatur für Reaktion (2.5) Gleichgewichtskonstanten von  $k=10^{-4}$  bis  $K=10^{-3,74}$  bei kristallinem SiO<sub>2</sub>, was einer Löslichkeit zwischen 9,6 und 17,47 mg/l entspricht, und Gleichgewichtskonstanten  $K=10^{-2,6}$  bis  $K=10^{-3,02}$  für amorphes SiO<sub>2</sub>, was einer Löslichkeit zwischen 91,7 und 241 mg/l entspricht [19]. In gängigen Tabellenwerken werden Löslichkeiten von 12 mg/l für kristallines SiO<sub>2</sub> und 120 mg/l für amorphes SiO<sub>2</sub> angegeben [23]. In stark basischen Lösungen wird durch Bildung von Monokieselsäureanionen Kieselsäure aus dem Gleichgewicht entfernt und die Auflösung von SiO<sub>2</sub> kann fortschreiten.



Geht man von einer ersten Dissoziationskonstante von  $K=10^{-9,81}$  aus [19], so wird ab einem pH-Wert von etwa Zehn eine Deprotonierung stattfinden und eine weitere Auflösung von SiO<sub>2</sub> wird möglich. Der Angriff von OH<sup>-</sup> findet an der Oberfläche der SiO<sub>2</sub>-Körner statt. Dabei ist nicht nur die makroskopisch sichtbare, äußere Oberfläche an der Reaktion beteiligt, sondern auch innere Oberflächen in Form von Rissen, Adern und porösen oder wasserhaltigen Bereichen wie zum Beispiel „Zwickel“ zwischen aneinandergrenzenden Subkörnern. In diesem Bereich scheiden sich auch die Reaktionsprodukte der AKR ab (2). Es kann zwischen den gebildeten Alkali-Silikat-Gelen und in der Porenlösung befindlichen Calcium-Ionen zu Austauschreaktionen und somit zur Bildung von calciumreichen Alkali-Silikat-Gelen und C-S-H-Phasen kommen. Bei diesen Austauschreaktionen werden Alkali-Ionen freigesetzt, die nun für eine weitere Reaktion mit SiO<sub>2</sub> zur Verfügung stehen. Ausschlaggebend für das Ausmaß der Reaktion zwischen SiO<sub>2</sub> und basischer Lösung ist außer dem pH-Wert der Grad der Kristallinität. Wie oben angegeben ist amorphes SiO<sub>2</sub> in Wasser um eine Zehnerpotenz besser löslich als kristallines SiO<sub>2</sub>. Das liegt daran, dass für den Auflösungs Vorgang (Bruch der Si-O-Si-Bindungen) bei schlecht kristallinen Materialien wesentlich weniger Energie aufgewendet werden muss als bei gut kristallisierten. Für eine genauere Beschreibung dieser Effekte wird auf Kapitel 3 verwiesen. Grundsätzlich muss darauf hingewiesen werden, dass sich die beiden beschriebenen Angriffs- und Auflösungsmechanismen nicht ausschließen, sondern parallel ablaufen können. Zweifelhaft ist nur eine primäre Bildung des Dianions an der Oberfläche des SiO<sub>2</sub>-Korns wie auch die Bildung des Monokieselsäure-Dianions in der Lösung.

## 2.3 Gelbildung

Reagiert  $\text{SiO}_2$  mit Kalium- oder Natriumhydroxidlösung, so kommt es primär zur Bildung von dünnflüssigen, alkalireichen und niedrigmolekularen Alkali-Silikatverbindungen, die sich aber relativ rasch zu größeren Agglomeraten zusammenlagern können. Das liegt daran, dass die, nur in verdünnten Lösungen stabile Monokieselsäure eine starke Neigung zur Polykondensation zeigt, die bei hohen pH-Werten durch die Bildung des Monoanions eingeleitet wird. Dieses reagiert mit Monokieselsäure zu Dikieselsäure.



Diese Reaktion kann sich –solange genügend Reaktionspartner vorhanden sind- in gleicher Weise unter Bildung von Polykieselsäuren fortsetzen, wobei bei jedem Kondensationsprozess wieder Hydroxylionen freigesetzt werden [24].

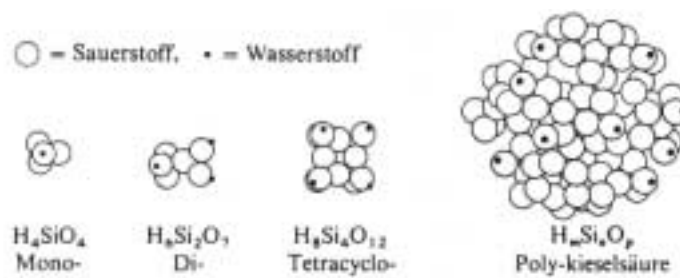


Bild 2.4: Modell für die Kondensation von Mono- zu Polykieselsäure [24]

Aufgrund der (van der Waals) Abstoßungskräfte zwischen den kugelförmigen Polykieselsäuren, nähert sich ein Polykieselsäuremolekül bevorzugt dem Ende eines bereits vorliegenden Aggregats von Polykieselsäuren, was letztlich zu der in Bild 2.5 dargestellten weitmaschigen Verknüpfung der Polykieselsäurekugeln führt. Weitere Anlagerung und Vernetzung innerhalb der Aggregate führt zur Bildung einer gallertartigen Masse, dem Kiesel-Hydrogel.

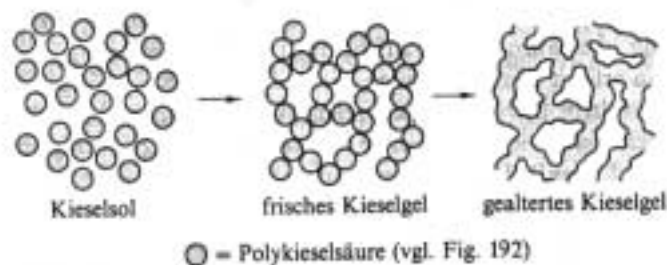


Bild 2.5: Zweidimensionales Modell des Übergangs eines Kiesel sols in ein Kieselgel [24]

Dabei versteht man unter Gelen grundsätzlich unregelmäßige, von Lösungsmittel durchtränkte, weitmaschige Gerüste aus kolloiden Bausteinen. In einem frischen Gel sind die Verknüpfungen so schwach, dass es durch Verdünnen oder manchmal bloßes Schütteln wieder in ein Sol übergehen kann. Bei stärker verknüpften „gealterten“ Gelen ist das nicht mehr möglich.

Bei pH-Werten zwischen 8 und 9 finden diese Kondensationsprozesse innerhalb weniger Minuten statt. Bei höheren pH-Werten, wie sie in der Porenlösung des Beton vorliegen, wird diese Reaktion dadurch verlangsamt, dass sich die negativ geladenen Kieselsäureanionen abstoßen und eine Näherung der einzelnen Komponenten, wie sie für die Bindungsbildung notwendig ist, dadurch erheblich erschwert wird. Das führt dazu, dass es geraume Zeit dauert, bis sich ein Gel bildet, das durch dreidimensionale Verknüpfung ausreichend steif ist, um durch Quellen zu einer Schädigung im Beton zu führen. Eine weitere Reaktion, die die Kieselsäuren eingehen können, ist Ionenaustausch zwischen Alkaliionen und Calciumionen. Die Bindung zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und dem Sauerstoff der Kieselsäureionen hat einen deutlich kovalenteren Charakter als die Bindung zwischen Alkali- und Silikationen. Außerdem bildet das zweifach geladene Calciumion Brücken zwischen den Kieselsäurebausteinen und führt so zu stabileren Verbindungen, die stärker vernetzt und dadurch steifer sind als die jungen Alkalisilikatgele. Tang et al. [25] gehen davon aus, dass AKR-Gele bis zu einem CaO-Gehalt von 30% quellfähig und somit schädigend sind, während bei höheren Calciumgehalten ein Quellen und damit eine Schädigung des Betons nicht mehr möglich ist. Das lässt sich allerdings nicht ohne weiteres bestätigen, da die Gel-Zusammensetzungen innerhalb sehr kleiner Bereiche (innerhalb einer Pore im Beton) stark variieren können [26, 27] und eine Zuordnung welche Gele zur Schädigung führen zumindest bei der Untersuchung geschädigter Betonteile nicht möglich ist. Untersuchungen an synthetischen Gelen definierter Zusammensetzung sind noch nicht abgeschlossen [28]. Deutlich größeren Einfluss als die reine Gelzusammensetzung dürfte das Alter der Gele und somit ihr Polymerisations- und Vernetzungsgrad haben [29]. Junge alkalireiche und wasserreiche Gele sind sehr niedrig viskos und können sich in der Betonmatrix verteilen, ohne den Beton zu schädigen. Gealterte Gele sowie Gele mit höherem Calcium- und niedrigerem Wassergehalt sind quellfähig aber starrer und können somit einen Quelldruck aufbauen, der zur Betonschädigung führen kann. Bei weiterer Alterung und hohen Calciumgehalten nimmt die Quellfähigkeit ab und die Ca-reichen Gele können im Gegensatz zu den Alkali-Silikatgelen in kristalline C-S-H bzw. C-A-S-H-Phasen übergehen.

---

## 3 Idealer und realer Kristall

### 3.1 Allgemeine Betrachtungen

Unter einem Kristall versteht man einen Feststoff, der aus dreidimensional, regelmäßig angeordneten Bausteinen aufgebaut ist. Bei diesen Bausteinen handelt es sich um die Atome, aus denen der Kristall besteht. Theoretisch ließen sich die Eigenschaften von Kristallen auf Grundlage der Kenntnis ihrer Struktur berechnen. Voraussetzung dafür wäre die Kenntnis der Eigenschaften aller Bausteine (Atome) aus denen der Kristall besteht, sowie die Kenntnis aller Wechselwirkungen zwischen den Atomen und der thermodynamischen Zustandsparameter. Leider ist eine solche geschlossene mathematische Betrachtung äußerst kompliziert und erst für einige wenige, einfache Systeme möglich. Allerdings konnten die Gesetzmäßigkeiten für den atomaren Aufbau der Kristalle durch viele Jahrhunderte wissenschaftlicher Forschung empirisch geklärt werden. Als Beginn der wissenschaftlichen Kristallographie könnte die Entdeckung der „Winkelkonstanz“ von Nicolaus Steno [30] gewertet werden. Er konnte feststellen, dass die Winkel zwischen den Flächen von (verzerrten) Quarzkristallen wegen deren schichtweisen Wachstums konstant sind. Diese Konstanz ließ sich auch bei anderen Kristallen beobachten, so dass er zu der Feststellung kam, dass die Winkel, die die Flächen eines Kristalls miteinander einnehmen für die einzelnen Kristallarten charakteristisch sind. Betrachtet man die historische Entwicklung der Kristallographie, so wurde durch eingehende Untersuchung des äußeren Erscheinungsbildes (Morphologie) der Minerale und Kristalle sowie der chemischen Zusammensetzung auf die „innere“ Struktur geschlossen. Für eine eindeutige Beschreibung dieser Strukturen wurden mathematische Modelle und eine eindeutige Nomenklatur entwickelt [31]. Voraussetzung für diese modellhafte Beschreibung von Kristallen ist eine wichtige Annahme. Es wird davon ausgegangen, dass ein jeder Kristall vollkommen regelmäßig aufgebaut ist, und dass er eine unendliche Ausdehnung hat. Nur so ist eine mathematische Beschreibung, wie sie in der Kristallographie üblich ist, möglich. Sicherlich gibt es gut kristallisierte Minerale wie zum Beispiel den Bergkristall, der diesem Idealbild sehr nahe kommt, da er als einzige Abweichung (Störung) Grenzflächen hat, die durch eine kristallographische Beschreibung nicht erfasst werden. Allgemein ist es aber so, dass jeder Feststoff in irgendeiner Weise von dieser idealen Vorstellung abweicht. Man spricht bei diesen Abweichungen von „Gitterstörungen“, wobei unter dem „Gitter“ das (mathematische) Modell des Kristalls zu verstehen ist, während man die Kombination aus geometrischer Beschreibung und stofflicher Zusammensetzung als „Struktur“ bezeichnet. Es wird im Folgenden nur auf für diese Arbeit relevante Arten von Gitterstörungen eingegangen.

### 3.2 Stress

Unter dem Einfluss von hohen Drücken bis 1500 MPa und Temperaturen bis ca. 800°C [32] sowie durch die Auswirkung von Scherkräften, die auf ein Gestein einwirken, kann es zu Veränderungen im Kristallgitter kommen. Es wird bei dieser Art der tektonischen Beanspruchung und ihren Folgen zwischen „stress“ und „strain“ unterschieden, wobei unter „stress“ die akute, reversible Beanspruchung der Gesteine verstanden wird, während „strain“ den Zustand eines Minerals bezeichnet, das der tektonischen Belastung ausgesetzt war und dadurch eine Änderung seiner Struktur erfahren hat. Diese Unterscheidung wird in der Literatur nicht immer eindeutig getroffen. So bezieht sich zum Beispiel die Bezeichnung Stressquarz auf Quarz, der durch tektonische Beanspruchung eine Veränderung (Störung) seines Gitters und somit seiner Struktur erfahren hat. Bei dieser druckinduzierten Gitterstörung handelt es sich um innere Spannungen, die durch elastische Verzerrungen des Gitters verursacht sind. Diese bewirken leichte Veränderungen der Netzebenenabstände.

### 3.3 Korngrenzen

Ein realer Kristall ist in der Regel aus mehreren Untereinheiten (Körnern) aufgebaut. Diese Körner können unterschiedlich orientiert sein und führen dazu, dass der Realkristall keine kristallographisch einheitlichen Eigenschaften über sein gesamtes Volumen hat. Die Korngrenzen stellen „Störstellen“ dar, da in diesen Bereichen die Abweichung vom idealen Kristall besonders groß sind. An den Korngrenzen stoßen zwei Kristallindividuen (Körner) zusammen. Dabei unterscheidet man Kleinwinkelkorngrenzen, Großwinkelkorngrenzen und Zwillingsgrenzen. Von Kleinwinkelkorngrenzen spricht man, wenn der Unterschied der Orientierung der aneinandergrenzenden Gitter gering ist (wenige Winkelminuten bis 4°).

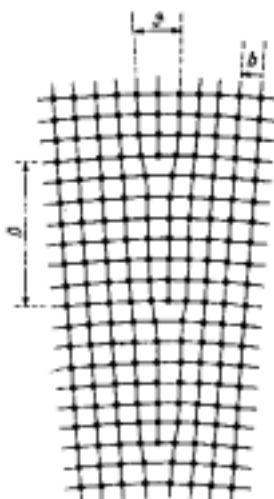


Bild 3.1: Modell einer Kleinwinkelkorngrenze (symmetrisch) [31]

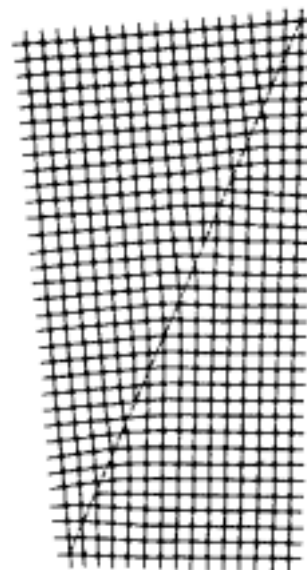


Bild 3.2: Kleinwinkelkorngrenze, unsymmetrisch [31]

Die Zusammensetzung eines Kristalls aus Subkörnern bedingt eine gewisse Streuung der Orientierung des Kristallgitters über das Volumen des Kristalls (Mosaikbau). Bei Verswendungen zwischen den Körnern von mehr als  $4^\circ$  spricht man von Großwinkelkorngrenzen. Bild 3.3 zeigt eine dichteste Kugelpackung (in einer Ebene) mit einer Koinzidenzgroßwinkelgrenze entsprechend einer Drehung (gegenseitige Verkipfung) von  $38^\circ$  oder  $22^\circ$ . Die schraffierten Kreise stellen Baueinheiten dar, die sich entlang der Korngrenze periodisch wiederholen. In diesem Bereich ist die Struktur weniger dicht als innerhalb der kristallographisch einheitlichen Körner.

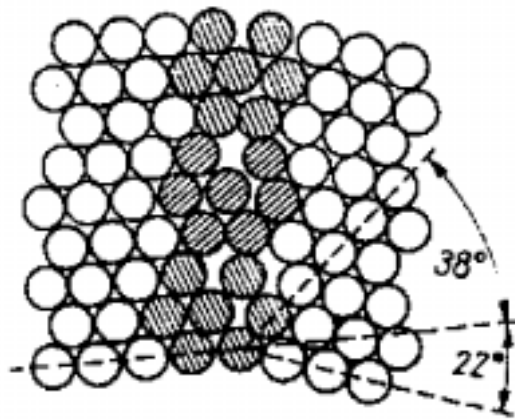


Bild 3.3: Großwinkelkorngrenze [31]

Wie die Strukturen an den Korngrenzen genau aussehen, ließ sich bis jetzt experimentell nicht eindeutig klären. Allerdings gibt es einige Theorien bzw. Modelle, mit deren Hilfe sich die Eigenschaften dieser Korngrenzen gut beschreiben lassen.

- Inselmodell: Inselförmige Bereiche, in denen es zu einer gitterförmigen Passung zwischen den Körnern kommt, unterbrochen von Bereichen ohne solche Passung
- Koinzidenzmodell: Einzelne Gitterpunkte beider Bereiche (Körner) fallen zusammen (Bild 3.4), können also dem einen oder anderen Korn zugeordnet werden. Diese Punkte bilden ein weitmaschiges Gitter, das so genannte Koinzidenzgitter.
- Relaxationsmodell [33]: Atome in der Korngrenze relaxieren in eine Lage mit der geringsten freien Energie. Es bilden sich Gruppierungen aus wenigen Atomen, die sich im Fall einer Koinzidenzkorngrenze periodisch wiederholen.
- Beilby-Schicht: Zwischen den Körnern befindet sich eine, mehrere Gitterkonstanten dicke Schicht aus völlig ungeordneten Atomen, die einen quasi amorphen Charakter hat.

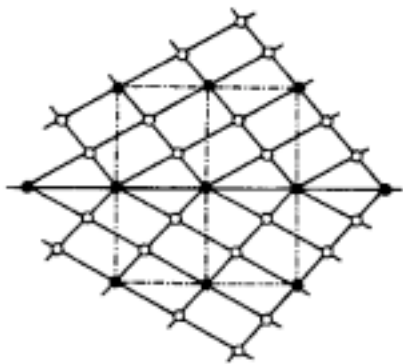


Bild 3.4: Koinzidenzorientierung zweier Gitter

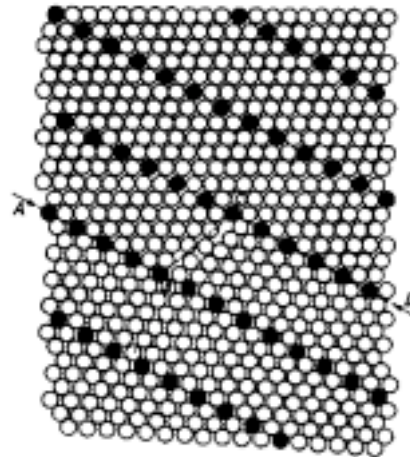


Bild 3.5: Koinzidenzorientierung einer kubisch raumzentrierten Kugelpackung

Allen diesen Modellen mit Ausnahme des letzten ist gemeinsam, dass die Strukturen jeweils bis direkt an die Korngrenzen heranreichen. Die Theorie, dass sich in den Zwischenbereichen eine amorphe „Beilby-Schicht“ befindet, ist inzwischen widerlegt [31].

Kohärente Zwillingsgrenzen, bei denen eine Gitterebene mit der Zwillingssebene zusammenfällt, haben an dieser Stelle eine perfekte Struktur. Diese Art der Zwillingsgrenzen hat keinen oder kaum Einfluss auf die Empfindlichkeit (Löslichkeit) der Minerale. Anders verhält es sich mit inkohärenten Zwillingsgrenzen, speziell wenn sie einen willkürlich wechselnden Verlauf haben. Hier sind die Gegebenheiten ähnlich wie bei den Großwinkelkorngrenzen mit einer Korngrenzenenergie von ca.  $0,5 \text{ J/m}^2$ .

### 3.4 Mikrokristallite

Eine besondere Art der Abweichung vom idealen Zustand ist die Bildung von Mikrokristalliten oder Subkristalliten. Als solche werden Kristallite mit einer Abmessung zwischen  $1 \text{ nm}$  und  $1 \mu\text{m}$  bezeichnet. [31]. Durch das Vorhandensein solcher Mikrokristallite wird die Anzahl der Atome, die an der Oberfläche liegen sehr groß. Besondere Auswirkung hat das an Ecken, Kanten und Klüften (Rissen, Inhomogenitäten) von Mineralen. Mikrokristalliner Quarz kann auf zwei verschiedene Weisen entstehen [34]:

- Kristallisation und Kornwachstum bei ehemals amorphen Materialien
- Rekristallisation von stark gestresstem und deformiertem Quarz unter Bedingungen der Stress-Metamorphose

Beide Arten von mikrokristallinem Quarz zeigen sehr ähnliche Eigenschaften, allerdings treten bei unter metamorphen Bedingungen gebildetem Quarz häufiger größere Kristallite auf und es ist bei Dünnschliffen unter dem Mikroskop häufiger undulöse Auslöschung zu beobachten [34].

Spricht man von Kristalliten oder Kristallitgröße, so ist es notwendig eindeutig zu erläutern, in welcher Bedeutung diese Bezeichnungen gebraucht werden, da es in der Literatur einige Konfusion im Zusammenhang mit diesen Begriffen gibt [35].

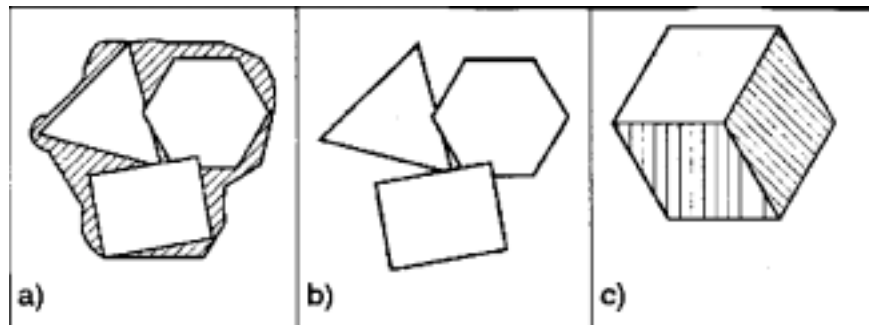


Bild 3.6: a: Partikel, Korn; b: Kristalle; c: Kristallit

Bild 3.6a zeigt ein typisches „sekundäres“ Korn, das aus einem oder mehreren Kristallen („primäre“ Körner) bestehen kann. Die einzelnen Kristalle können zum Beispiel durch Großwinkelkorngrenzen und amorphe oder kristalline Zwischenräume getrennt sein.

In Bild 3.6b sind einzelne Kristalle zu erkennen. Das sind abgeschlossene Baueinheiten, die mehr oder weniger ausgeprägte „Unterstrukturen“ aufweisen können. Ein Kristall („primäres“ Korn) ist in seiner Größe gleich oder kleiner als das „sekundäre“ Korn. Untereinheiten eines Kristalls können sogenannte Kristallite bilden (Bild 3.6c). Sie stellen jeweils eine geschlossene Einheit mit homogenen kristallographischen Eigenschaften dar. Auf diese Eigenschaften und Möglichkeiten der Detektion wird in Kapitel 4 näher eingegangen.



## 4 Untersuchung realer Kristalleigenschaften mittels Röntgenbeugung

### 4.1 Theoretische Grundlagen

#### 4.1.1 Literaturauswertung [36]

Die ersten Anwendungen von Röntgenbeugung dienten dazu, die periodischen, regulären Strukturen kristalliner Materialien aufzuzeigen. Allerdings wurde bald entdeckt, dass deren reale Struktur nicht perfekt periodisch ist. Schrittweise wurde herausgefunden, dass kristallines Material, wie es in der Natur und in künstlich hergestellten Produkten vorkommt, viele Abweichungen von der idealen Ordnung hat [37]. 1950 führte Hosemann das Konzept der Parakristalle ein [38, 39] um die Struktur von Materialien zu beschreiben, die irgendwo zwischen idealem Kristall und komplett ungeordnetem amorphem Material liegen. So sind in Wirklichkeit alle Materialien parakristallin. Die erste Monographie, die sich vollständig der Röntgenbeugungsanalyse der Struktur von kondensierten Materialien widmete, wurde von Kitaigorodskii geschrieben und erschien 1952 [40]. Bald danach erschienen zwei fundamentale Werke, die diesen Gegenstand detailliert behandelten: *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* von Guinier [41] und *Direct Analysis of Diffraction by Matter* von Hosemann und Bagchi [42]. Wie in einer Zitatstudie des Institute for Scientific Information, Philadelphia entdeckt wurde, wurde das Buch von Hosemann und Bagchi zwischen 1962, seinem Erscheinungsjahr und 1990 775 mal zitiert. Das ist ein Hinweis darauf, wie wichtig und nützlich der Gegenstand der Realstrukturanalyse ist. Drei weitere Bücher über die Realstruktur von Materialien und ihre Beugungsanalyse wurden von Cohen und Hilliard [43] und Krivoglaz [44, 45] herausgegeben.

Realstruktur ist ein sehr wichtiges Thema, wenn man versucht zu verstehen und zu beschreiben, wie feste Materialien aufgebaut sind. Geeignete Methoden für die Untersuchung solcher Strukturen sind verschiedene Beugungsmethoden (Neutronenbeugung, Röntgenbeugung). Dabei ist allerdings zu bemerken, dass Realstruktureigenschaften die Beugungskurven nur wenig beeinflussen, so dass es nicht leicht ist, sie zu studieren. Und, da die Realstrukturaspekte vielfältig und wechselseitig überlagert sind, ist die Interpretation der Beugungseffekte als Ausdruck der Realstrukturcharakteristik nicht einfach.

Tatsächlich war das letzte Werk, das versuchte das gesamte Feld der Röntgenbeugungsanalyse polykristalliner Materialien umfassend zu behandeln, das Buch von Peiser et al. [46], das 1960 erschien. Seitdem sind einige Bücher [47, 48, 49, 50] erschienen, die sich auf die Analyse idealer Strukturen beziehen (Identifikation, Analyse der Phasenanzahl, und Strukturverfeinerung) während keine umfassende Behandlung der Realstrukturanalyse (Kristallitgröße, Form, Strain, Textur, Stress und verschiedene Verzerrungen) veröffentlicht wurde. Diese Lücke, die in der Literatur zur Realstrukturanalyse zwischen 1960 und 1996 klafft, wird von

dem Buch „Defect and Microstructure Analysis by Diffraction“ von Snyder, Fiala und Bunge [36] geschlossen. Interessant in diesem Zusammenhang ist, dass die Arbeiten von Scherrer (1918) [51] und Stokes/Wilson (1942, 1944) [52, 53] zur Realstrukturanalyse mittels Röntgenbeugung bis heute eine Grundlage für (inzwischen computergestützte) Auswertemethoden von Röntgenbeugungsdaten sind. Die Kristallitgrößenbestimmung nach Kochendörfer [54] und Bestimmung des Kristallinitätsindex nach Murata und Normann (1976) [55] stellen ebenfalls gangbare Methoden dar, Röntgenbeugungsdaten in Hinblick auf die Mikrostruktur auszuwerten. Diese Methoden beziehen sich allerdings nur auf ein Mineral, nämlich den Quarz. Sie sind also nicht allgemein einsetzbar.

#### 4.1.2 Einfluss der Realstruktur auf Röntgenbeugungskurven

Die Wellenlänge von Röntgenstrahlen liegt mit einer Größenordnung von 1 nm bis 5 pm im Bereich atomarer Abmessungen. Deshalb sind sie zur Untersuchung kristalliner Materialien geeignet. Treffen Röntgenstrahlen auf ein kristallines Material, so treten die Strahlen mit den im Kristall befindlichen Elektronen in Wechselwirkung. Durch die Röntgenstrahlen angeregt, führen die Elektronen erzwungene Schwingungen (der gleichen Frequenz wie der einfallende Strahl) aus, die wieder miteinander interferieren können. Unter bestimmten Bedingungen kommt es zu einer konstruktiven Interferenz und man erhält ein Röntgenbeugungssignal.

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

Die Bragg'sche Gleichung (4.1) macht deutlich, dass an einer gegebenen Netzebenenschar  $d_{hkl}$  eine Reflexion dann und nur dann auftritt, wenn für eine bestimmte Wellenlänge  $\lambda$  ein bestimmter Glanzwinkel  $\theta$  eingehalten wird. Bei heute gängigen Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulverproben wird bei monochromatischem Röntgenlicht (bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen  $\text{CuK}_\alpha$  mit einer Wellenlänge  $\lambda = 0,1541 \text{ nm}$ ) der Winkel  $\theta$  variiert. Die bei der Untersuchung eines Kristalls bzw. einer Pulverprobe erhaltenen  $2\theta$ -Werte und die zugehörigen  $d$ -Werte (Netzebenenabstände) sind typisch für eine jede Kristallart. Unter idealen Bedingungen würde man als Röntgenbeugungssignal einen scharfen, schmalen und symmetrischen Peak in Form einer Gauss-Kurve erhalten. Eine Abweichung davon kommt bei der Röntgenbeugung (im Gegensatz zur Neutronenbeugung) davon, dass die Beugungsphänomene nicht an den Atomkernen sondern an den Elektronen stattfinden. Das führt zu einer gewissen Unschärfe und damit zu einer leicht asymmetrischen Ausbildung der Signale. Weiteren Einfluss auf Signalform und Lage haben reale Eigenschaften der Probe.

Die Struktur realer Materialien ist nicht perfekt und sie enthält Störungen, die zu Veränderungen der im idealen Fall zu erwartenden Röntgenbeugungssignale führen. Bei diesen Veränderungen handelt es sich um Peakverbreiterungen, Verschiebungen der Peaklage und induzierte Asymmetrie der Signale. Hier soll insbesondere auf zwei Arten von Realstrukturen eingegangen und deren Auswirkung auf Röntgenbeugungssignale besprochen werden. Dabei handelt es sich zum einen um die Kristallitgröße und zum anderen um „strain“. Die Art der Störungen

an sich wurde in Kapitel 3.2 erläutert. Sehr kleine Kristallitgrößen wie auch „strain“ haben Einfluss auf die Halbwertsbreite der Röntgenbeugungssignale (FWHM, Full Width at Half Maximum). Sind die kohärent streuenden Bereiche (Kristallite) in einer Probe sehr klein, so kann es sein, dass die einzelnen Kristallite, die sich eigentlich in Reflexlage befinden, schwach gegeneinander verkippt sind. Außerdem kommt es durch die Störung der Struktur an den Korngrenzen zu Veränderungen im Beugungsverhalten. Dadurch verbreitert sich der Winkelbereich, in dem es noch zu Reflexen und damit zu einem Beugungssignal kommt. Gleichzeitig vermindert sich die Intensität. Diese Auswirkung auf Röntgenbeugungssignale ist schon sehr lange bekannt. 1918 veröffentlichte Scherrer eine einfache Methode um aus den Halbwertsbreiten von Röntgenbeugungssignalen eine „scheinbare“ Kristallitgröße zu berechnen [51].

$$\beta = \lambda / \varepsilon \cos \theta \quad (4.2)$$

$\beta$  = FWHM (Halbwertsbreite)

$\lambda$  = Wellenlänge

$\varepsilon$  = scheinbare Kristallitgröße

$\theta$  = Bragg-Winkel

Eine weitere Möglichkeit, ein quantitatives Maß für die Kristallitgröße beziehungsweise den Grad der Kristallinität zu bekommen, ist die Bestimmung des „Kristallinitätsindex“ [55]. Dazu muss man beachten, dass bei Quarz die Kristallitgrößen (wie auch „strain“) einen erheblichen Einfluss auf das Quintuplett-Signal bei  $68^\circ 2\theta$  haben.

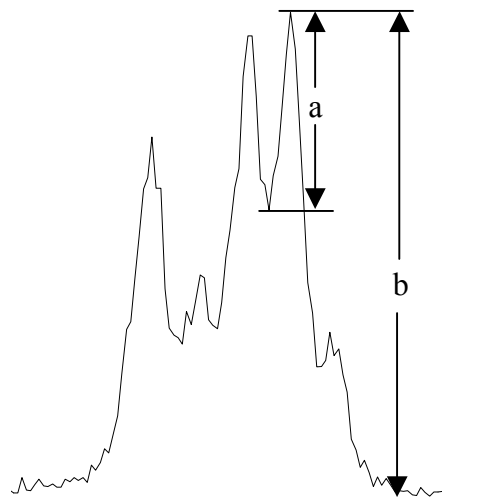


Bild 4.7: Quintuplettsignal des Quarz bei  $68^\circ 2\theta$

Für die Bestimmung des Kristallinitätsindex (K) wird die Höhe des (212) Signals (a) bei  $67,74^\circ 2\theta$  gemessen und mit der Gesamthöhe (b) in Relation gesetzt. Um Werte größer 1 zu

erhalten wird der Bruch  $a/b$  mit 10 multipliziert. Anschließend wird ein Skalierungsfaktor ( $F$ ) eingeführt, um für die Messergebnisse eine Zehnerskala verwenden zu können. Je schlechter kristallin der untersuchte Quarz ist, desto kleiner wird der ermittelte Wert.

$$K = F \frac{a}{b} \cdot 10 \quad (4.3)$$

Vorteil dieser Methode sind relativ kurze Messzeiten für die XRD-Aufnahme. Nachteile sind, dass nur eine Signalgruppe für die Untersuchung verwendet wird und dadurch wichtige Informationen verloren gehen. Ein weiterer Nachteil ist die extreme Empfindlichkeit gegenüber der Probenpräparation. Um eine reproduzierbare Aussage zu bekommen, müsste jede Probe eigentlich mehrfach präpariert, gemessen und ausgewertet werden. Weiterhin zeigen speziell gut kristallisierte Quarze eine Vorzugsorientierung des (212) Signals. Das stellt ein Problem dar, da die Ergebnisse durch die, von der Vorzugsorientierung kommenden Intensitätsänderungen stark beeinflusst werden. Grundsätzlich ist der Kristallinitätsindex als absolute quantitative Größe nur verwendbar, wenn eine Reihe von Korrekturfaktoren eingeführt werden. Das setzt voraus, dass jeweils eine oder mehrere Referenzproben gemessen und auf den gleichen Wert normiert werden. Grundsätzlich handelt es sich beim Kristallinitätsindex um einen relativen Wert, der nur im Vergleich mit Werten eines gut bekannten Materials (Bergkristall, gute Probenpräparation) wirklich aussagekräftig ist.

Für die Ermittlung von „strain“ eignen sich ebenfalls Röntgenbeugungsmethoden.

Druck, erhöhte Temperatur sowie Scherkräfte, die auf ein Mineral (in diesem Fall Quarz) einwirken führen zu einer Veränderung der Netzebenenabstände. Für die Bestimmung von Strain eignen sich Röntgenbeugungsmethoden, da diese Veränderungen der Netzebenenabstände Auswirkung auf die Halbwertsbreite der Röntgenbeugungssignale haben. Nachdem Strain nicht zwingend gleichmäßig über die untersuchte Probe verteilt ist, bedarf es einiger Überlegungen, um aus den Halbwertsbreiten physikalisch sinnvolle Werte für Strain zu erhalten. Stokes und Wilson [53] definierten 1944 einen sogenannten „apparent strain“ (scheinbaren Strain), der sich wie die Kristallitgröße aus den Halbwertsbreiten der Röntgenbeugungssignale ermitteln lässt,

$$\eta = \beta_D(2\theta) \cot \theta \quad (4.4)$$

wobei  $\beta_D$  die Halbwertsbreite (FWHM) des Signals,  $\eta$  den „strain“-Wert und  $\theta$  den Beugungswinkel darstellt.

Es gibt einen bestimmten Grenzbereich für einen Netzebenenabstand

$(d+\Delta d$  bis  $d-\Delta d)$ ,

für den die Reflexionsbedingungen noch erfüllt sind. Ein Maß für die Größe der Abweichung  $(\Delta d/d)$  der realen von den idealen  $d$ -Werten stellt der sogenannte „microstrain“ ( $e$ ) dar. Er wird nach (4.5) berechnet.

$$e = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\eta}{4} = \frac{\beta_D(2\theta)}{4 \tan \theta} \quad (4.5)$$

Unter Berücksichtigung, dass nicht alle Bereiche eines Kristalls in gleicher Weise gestört sind nimmt man eine Gaußverteilung an, und erhält einen sog. RMS-strain:

$$\varepsilon_{RMS} = (2/\pi)^{1/2} e \quad (4.6)$$

Inzwischen gibt es eine ganze Reihe unterschiedlicher Ansätze zur Berechnung von Realstruktureigenschaften. Das führt dazu, dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse nur gewährleistet ist, wenn diesen Ergebnissen die gleichen theoretischen Annahmen und die gleichen Algorithmen für die Berechnung zugrunde liegen.

### 4.1.3 Die Rietveldmethode

Für die Auswertung von Röntgenbeugungsdaten stehen heutzutage leistungsfähige Computerprogramme zur Verfügung. Während es relativ einfach möglich ist, aus den Lagen der Röntgensignale die Art der Minerale, die sich in der Probe befinden zu bestimmen, ist die quantitative Bestimmung des Phasenbestands sowie die quantitative Bestimmung bestimmter Realstruktureigenschaften nur bzw. besser und schneller mit Hilfe der oben erwähnten Computerprogramme möglich. Basis für diese Programme bildet die Strukturverfeinerungsmethode von Hugo Rietveld, die er primär für Neutronenbeugungsdaten verwendet und 1967 erstmals veröffentlicht hat [56, 57]. Unter Verwendung von Gleichung (4.7) ist es möglich, bei Kenntnis der Struktur eines Kristalls, eine theoretische Röntgenbeugungskurve zu berechnen. Dazu wird die Intensität des Röntgensignals für jeden Schritt mit Hilfe einer großen Anzahl von Parametern berechnet. In der Gleichung steckt unter anderem das Streuvermögen eines jeden in einer Elementarzelle enthaltenen Atoms, eine Profilkurve (z. B. Gauss-Funktion, Lorentz-Funktion als symmetrische Profilkurve oder sog. Splitt-Funktionen, die die Asymmetrie von Röntgenbeugungssignalen berücksichtigen und je zur Hälfte aus verschiedenen Funktionen zusammengesetzt sind), die vor der Berechnung vom Anwender ausgewählt werden muss. Weiterhin wird die Absorption berücksichtigt, Vorzugsorientierung und der Untergrund der Beugungskurve. Als weitere Parameter gehen Werte ein, die mit dem Rönt-

engerät und der Geräteeinstellung sowie der Art der Messung in Zusammenhang stehen. Im Gegensatz zur Auswertung einzelner Signale, wird bei der Rietveldmethode die gesamte gemessene Kurve berücksichtigt, wodurch man einen deutlich höheren Informationsgehalt bekommt und Fehler, die z.B. durch Vorzugsorientierung oder Nullpunktverschiebung auftreten können deutlich vermindert werden.

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (4.7)$$

s = Skalierungsfaktor

K repräsentiert die Millerschen Indizes h,k,l

$L_K$  enthält den Lorentz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor

$\Phi$  = Reflexprofilfunktion

$P_K$  = Vorzugsorientierungsfunktion

A = Absorptionsfaktor

$F_K$  = Strukturfaktor für die K-te Bragg-Reflexion

$y_{bi}$  = Untergrundfunktion am i-ten Schritt

$y_{ci}$  = berechnete Intensität am i-ten Schritt

Der Vergleich zwischen dieser theoretisch berechneten und einer gemessenen Kurve bietet die Möglichkeit, die verwendeten Modelle für die Kristallstruktur der vorhandenen Minerale zu verfeinern. Dazu werden die für die Berechnung verwendeten Parameter so verändert, dass eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten erreicht wird. Für den Vergleich zwischen berechneter und gemessener Kurve wird die Methode der kleinsten Quadrate verwendet.

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4.8)$$

$w_i = 1/y_i$

$y_i$  = beobachtete Intensität am i-ten Schritt

$y_{ci}$  = berechnete Intensität am i-ten Schritt

Durch Variation der Strukturparameter wird die berechnete Kurve der gemessenen immer weiter angepasst. Dadurch ist es möglich, für jede untersuchte Probe Strukturdaten zu erhalten, die sehr nahe an der realen Struktur liegen. Das war auch die primäre Zielsetzung von Hugo Rietveld.

Ein Maß für die Qualität der Rietveld-Anpassung stellt der  $R_{wp}$ -Wert dar, der nach Gleichung (4.9) berechnet wird.

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

Dabei steht  $y_i$  für den gemessenen (obs) bzw. berechneten (calc) Wert für die Intensität am  $i$ -ten Schritt.  $w_i$  bezeichnet einen Wichtefaktor. Bei Verbesserung der Anpassung wird der  $R_{wp}$ -Wert kleiner. Wenn die Anpassung optimal ist, erreicht  $R_{wp}$  ein Minimum.

Allerdings bietet diese Methode noch weit mehr Möglichkeiten als die Strukturverfeinerung an einzelnen Kristallen. Verwendet man für die Berechnungen von vorne herein gute Strukturmodelle, so lassen sich eine Reihe weiterer Parameter verfeinern, die Informationen über die untersuchten Materialien liefern. Eine wichtige Anwendung ist die quantitative Analyse von Gemischen kristalliner Materialien. Nachdem die Signalintensitäten nicht nur von der Struktur der Kristalle und den im Kristall vorhandenen Atomen abhängen, sondern auch von den Anteilen der Minerale in der untersuchten Probe, ist es möglich, diese –in der Regel mit großer Genauigkeit– quantitativ zu bestimmen.

Eine weitere wichtige Anwendung, die in den letzten Jahren immer weiter verbessert wurde, ist die Bestimmung von Realstruktureigenschaften. Wichtige Informationen über diese kann man aus der Form der Röntgenbeugungssignale erhalten. In Gleichung (4.7) steht „ $\Phi$ “ für die sogenannte Profilfunktion. Diese Profilfunktion enthält verfeinerbare Parameter wie z.B. die Halbwertsbreite, oder Asymmetrie, die im direkten Zusammenhang mit der Realstruktur stehen. Werden also bei der Anpassung der berechneten Röntgenbeugungskurve an die gemessene nach obiger Methode diese Parameter berücksichtigt, so können Informationen über die Realstruktur quantitativ erfasst werden. Das setzt allerdings voraus, dass von vorne herein eine Profilfunktion gewählt wird, die natürlich nur innerhalb bestimmter Grenzen angepasst werden kann.

Eine flexiblere und schnelle Anpassungsmethode wurde von Cheary und Coelho [58; 59; 60; 61] entwickelt. Sie nutzt messbare geometrische Parameter um geeignete Profilfunktionen zu erzeugen und wird als Fundamentalparametermethode bezeichnet.

$$Y(2\theta) = (W \times G_{Eq} \times G_{Ax}) \times S \times P \times U + Bkg \quad (4.10)$$

$Y(2\theta)$ :	beobachtetes Profil
$W$ :	Profil der Röntgenquelle
$G_{Eq}$ und $G_{Ax}$ :	equatoriale und axiale Beiträge des Gerätes am Profil
$S$ :	verschiedene Beiträge der Probe am Profil
$P$ :	alle Arten von phasenabhängigen Mikrostruktureffekten
$U$ :	Korrekturen, die vom Nutzer eingeführt werden können
$Bkg$ :	Untergrund

Die Methode hat gegenüber früheren einige Vorteile. So wird das Geräteprofil berechnet und muss nicht mehr mit aufwendigen Messungen an stressfreien, gut kristallisierten Materialien ermittelt werden. Außerdem ermöglicht es diese Methode eine standardfreie Mikrostrukturanalyse durchzuführen.

Die Auswertung der Röntgenbeugungsdaten wurde in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe des Programms „TOPAS“ unter Verwendung der Fundamentalparametermethode durchgeführt.



## 5 Untersuchung von Gesteinsdünnschliffen unter dem Polarisationsmikroskop

### 5.1 Optische Eigenschaften von Kristallen

Die Kristalloptik befasst sich mit der Ausbreitung und Fortpflanzung elektromagnetischer Wellen (Licht) in Kristallen (anisotrope Medien). Die wesentlichen Wechselwirkungen zwischen Licht und einem durchstrahlten Medium beruht auf der elektrischen Polarisation dieses Mediums durch das elektrische Feld der elektromagnetischen Wellen. Das bedeutet, dass die wichtigste Materialeigenschaft für die Kristalloptik die dielektrische Permittivität  $\epsilon$ , bzw. die (relative) Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  darstellt. Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  ist eine Stoffkonstante. Sie hat im Vakuum definitionsgemäß den Wert 1. Beobachtbar sind Reflexion, Brechung, Dispersion und Absorption, die für die jeweiligen Kristalle typisch sind. Reflexion und Brechung hängen direkt mit der relativen Dielektrizitätskonstante zusammen, die mit dem Brechungsindex  $n$  einen quadratischen Zusammenhang hat. Als Stoffeigenschaft wird in der Kristallographie gängigerweise der Brechungsindex angegeben.

#### 5.1.1 Lichtbrechung

Eine Lichtwelle besteht aus miteinander verknüpften Schwingungen elektrischer und magnetischer Felder, die zueinander senkrecht stehen und sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten. Die Geschwindigkeit des Lichts ist abhängig von der Dichte des Mediums, in dem es sich fortpflanzt. Im Vakuum beträgt die Lichtgeschwindigkeit  $3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ . Die Entfernung zweier benachbarter Punkte in der Fortpflanzungsrichtung, die sich im gleichen Schwingungszustand (gleiche Phase) befinden, bezeichnet man als Wellenlänge  $\lambda$ . Die Wellenlängen des sichtbaren Lichts liegen (im Vakuum) zwischen 400 nm (Violett) und 800 nm (Rot). Licht einer Wellenlänge wird als monochromatisch bezeichnet. Die Anzahl der Schwingungen, die pro Zeiteinheit ausgeführt werden, wird als Frequenz  $\nu$  bezeichnet. Wellenlänge, Frequenz und Lichtgeschwindigkeit hängen nach Gleichung (5.1) zusammen.

$$v = \nu \cdot \lambda \quad (5.1)$$

In einem optisch isotropen Medium breiten sich elektromagnetische Wellen von einem Punkt ausgehend kugelförmig aus. Die entstehenden Kugelwellen überlagern sich, so dass durch die sogenannte „Einhüllende“ eine Wellenfront gebildet wird, die sich durch das Medium fortpflanzt [31].

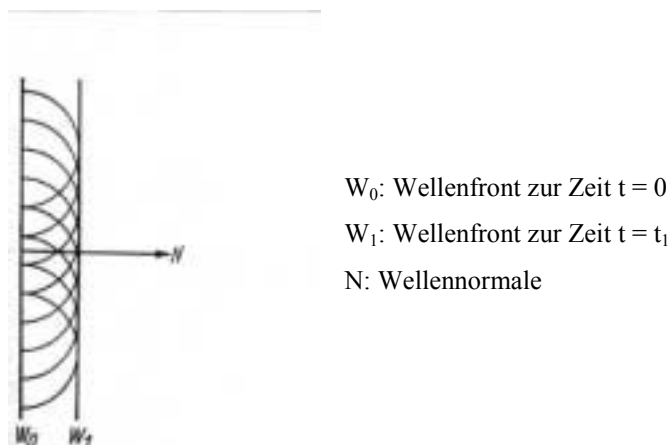


Bild 5.8: Huygensche Konstruktion für die Fortpflanzung einer ebenen Welle im isotropen Medium [31]

Bei einer ebenen Wellenfront ist die „Einhüllende“, die die kugelförmigen Teilwellen umschließt, die Tangentialebene an diese Teilwellen. Senkrecht auf dieser Tangentialebene steht die Wellennormale  $N$ .

Ein Lichtstrahl, der von einem optischen Medium in ein anderes übergeht, ändert in der Regel seine Richtung. Ursache dafür ist der Umstand, dass sich in unterschiedlich dichten Medien die Lichtgeschwindigkeit unterscheidet. Der Effekt, der dadurch entsteht und der als Lichtbrechung bezeichnet wird, wird anhand von Bild 5.9 erläutert.

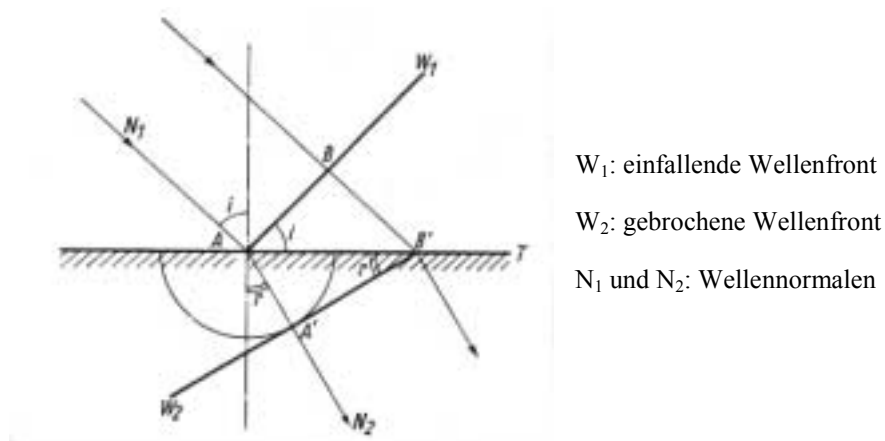


Bild 5.9: Huygenssche Konstruktion für die Lichtbrechung an einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei isotropen Medien [24]

Trifft eine ebene Wellenfront  $W_1$  auf die ebene Grenzfläche  $T$  zwischen zwei optischen Medien, in denen die Lichtgeschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  unterschiedlich sind, so breitet sich im zweiten Medium um den Punkt  $A$  eine Kugelwelle mit der Geschwindigkeit  $v_2$  aus. Die Wellenfronten durchlaufen im ersten Medium während der Zeit  $t$  die Distanz  $BB' = v_1 \cdot t$ . In der selben Zeit hat die Kugelwelle um  $A$  den Radius  $AA' = v_2 \cdot t$  erreicht. Folglich bezeichnet die Tangente  $B'A'$  die Wellenfront  $W_2$  im zweiten Medium. Die beiden Wellennormalen  $N_1$  und  $N_2$  haben unterschiedliche Richtungen. Als Einfallswinkel  $i$  wird der Winkel bezeichnet, den

$N_1$  und das Einfallslot auf die Grenzfläche einschließen; der Winkel zwischen  $N_2$  und dem Einfallslot wird als Brechungswinkel  $r$  bezeichnet. Der Zusammenhang zwischen Einfallswinkel, Brechungswinkel und den Lichtgeschwindigkeiten in den beiden Medien wird durch das Brechungsgesetz von Snellius [31] (Gleichung (5.2)) beschrieben.

$$\sin i / \sin r = v_1 / v_2 = \text{const.} \quad (5.2)$$

Wenn das erste Medium ein Vakuum ist, so wird der Brechungsindex „ $n$ “ definiert durch Gleichung (5.3)

$$\sin i / \sin r = c / v_2 = n \quad (5.3)$$

Für den Übergang zwischen zwei verschiedenen Medien gilt grundsätzlich Gleichung (5.4).

$$\sin i / \sin r = v_1 / v_2 = n_1 / n_2 \quad (5.4)$$

Der Brechungsindex  $n$  ist eine Materialkonstante, die mit verschiedenen optischen Methoden ermittelt werden kann. Bei isotropen Materialien hängt sie mit der relativen Dielektrizitätskonstante nach  $n^2 = \epsilon_r$  zusammen.

### 5.1.2 Doppelbrechung und Polarisation

Da es sich bei den meisten Kristallen nicht um optisch isotrope Materialien handelt (die einzige Ausnahme sind die Kristalle, die dem kubischen System angehören), sind deren optische Eigenschaften richtungsabhängig. Ein interessanter Effekt, der durch diese Richtungsabhängigkeit entsteht, wurde 1669 von Bartholinus [31] an einem Calcit Spaltrhomboeder entdeckt. Dabei handelte es sich um die Doppelbrechung, die dazu führt, dass ein durch den Kristall beobachteter Lichtpunkt doppelt erscheint. Ursache dafür ist der Umstand, dass der einfallende Strahl bei der Brechung in zwei Strahlen aufgespalten wird. Einer der beiden Strahlen, der „ordentliche Strahl“ folgt dem Snelliusschen Gesetz (Gleichung (5.2)), der zweite „außerordentliche Strahl“ folgt diesem Gesetz nicht. Der außerordentliche Strahl wird auch bei senkrechtem Einfall gebrochen und verläuft dabei in einer Ebene, die durch den einfallenden Strahl und die  $c$ -Achse des Kristalls aufgespannt wird.

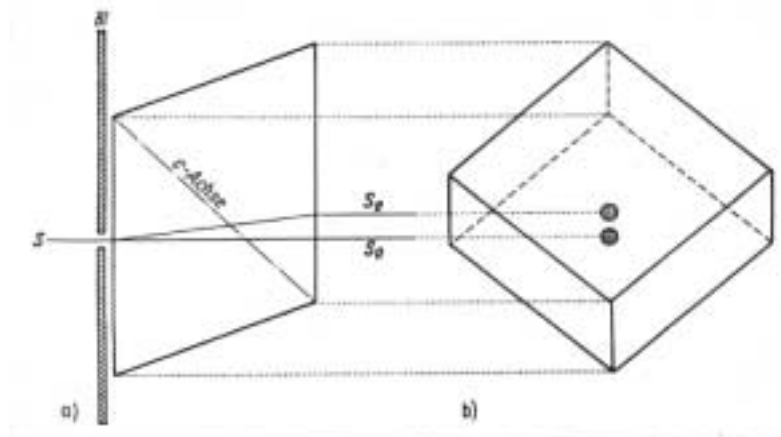


Bild 5.10: Doppelbrechung beim Calcit [24]

Dreht man den Kristall um die Richtung des einfallenden Strahls, so bleibt der ordentliche Strahl an seiner Position, während der außerordentliche Strahl mit herumwandert.

Huygens nahm an, dass der Effekt davon komme, dass der ordentliche Strahl sich im Kristall nach allen Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit ausbreite, während die Geschwindigkeit des außerordentlichen Strahls richtungsabhängig sei. Das führt dazu, dass die Strahlfläche des außerordentlichen Strahls ausgehend von einem Punkt keine Kugelfläche sondern ein Rotationsellipsoid mit einer bestimmten Orientierung im Kristall bildet. Für den ordentlichen und den außerordentlichen Strahl lassen sich unterschiedliche Brechungsindizes bestimmen. In Richtung der optischen Achse verhalten sich ordentlicher und außerordentlicher Strahl gleich, senkrecht zur optischen Achse ist der Geschwindigkeitsunterschied der beiden Strahlen am größten. Der Brechungsindex des außerordentlichen Strahls wird in diesem Fall als außerordentlicher Brechungsindex ( $n_e$ ) bezeichnet.  $n_e$  und  $n_o$  sind Materialkonstanten. Die Differenz der beiden Brechungsindizes stellt die Größe der Doppelbrechung ( $\Delta n$ ) dar.

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (5.5)$$

Ist  $\Delta n$  negativ, so spricht man von einem optisch negativen Charakter, im anderen Fall von einem optisch positiven.

Quarz zeigt einen optisch positiven Charakter, was bedeutet, dass die Geschwindigkeit des außerordentlichen Strahls immer kleiner ist, als die des ordentlichen.

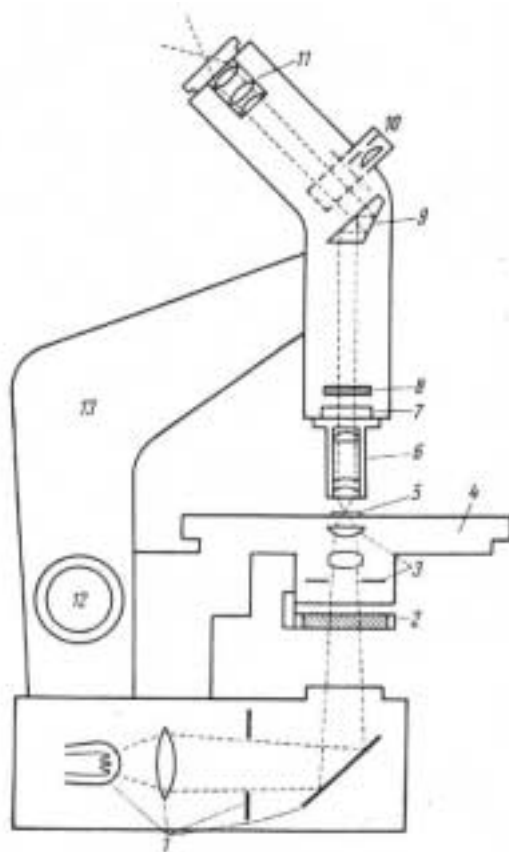
$$\Delta n = n_e - n_o = 1,5533 - 1,5442 = +0,0091 \quad (5.6)$$

Kristalle wie Quarz oder Calcit, deren optische Eigenschaften durch eine optische Achse gekennzeichnet sind, werden als optisch einachsig bezeichnet. Die optische Achse fällt hier immer mit der kristallographischen c-Achse zusammen.

## 5.2 Polarisationsmikroskopie

### 5.2.1 Das Polarisationsmikroskop

Zur Beobachtung optischer Eigenschaften von Kristallen wird fast ausschließlich mit polarisiertem Licht gearbeitet. Dabei spielt das Polarisationsmikroskop zum Beobachten und Messen kristallographischer Eigenschaften eine große Rolle.



1 Beleuchtungseinrichtung mit Lichtquelle, Kollektor, Leuchtfeldblende und Spiegel; 2 Polarisator; 3 Kondensor mit Kondensor-Aperturblende; 4 drehbarer Objektisch; 5 Objekt; 6 Objektiv; 7 Einschub für Kompensator; 8 Analysator; 9 Umlenkprisma; 10 einklappbare Amici-Bertrand-Linse mit Tubus-Irisblende; 11 Okular; 12 „Tubustrieb“ (bei modernen Mikroskopen wird nicht der Tubus sondern der Objektisch samt Kondensor bewegt); 13 Stativ

Bild 5.11: Polarisationsmikroskop mit Strahlengang (Schema)

Das Polarisationsmikroskop entspricht in seiner Bauweise grundsätzlich einem gewöhnlichen Mikroskop, nur dass es zusätzliche polarisationsoptische Einrichtungen enthält.

Es gibt zwei Einstellungen, mit denen ein Objekt betrachtet werden kann.

- orthoskopische Einstellung: entspricht der üblichen mikroskopischen Betrachtungsweise, es wird ein vergrößertes Bild des Präparats beobachtet.
- konoskopische Einstellung: Bei dieser Einstellung wird das Präparat von einem stark konvergierenden Strahlenbündel durchsetzt. Es wird kein Bild des Objektes sondern bei gekreuzten Polarisatoren die Interferenzfigur in der hinteren Brennebene des Objektes betrachtet

Beide Einstellungen werden für die Durchlichtmikroskopie verwendet. Hauptsächlich werden Dünnschliffe mit einer Schichtdicke zwischen 20  $\mu\text{m}$  und 30  $\mu\text{m}$  untersucht. Dabei muss man beachten, dass die zu beobachtenden Kristalle in einer bestimmten Richtung angeschnitten sind und somit auch nur Informationen erhalten werden, die dieser Richtung zuzuordnen sind. So ist zum Beispiel bei einem optisch einachsigen Kristall, der senkrecht zur c-Achse angeschnitten ist, keine Doppelbrechung zu beobachten.

Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden an Dünnschliffen der Schichtdicke 20  $\mu\text{m}$  unter gekreuzten Polarisatoren durchgeführt. Dabei macht man sich die folgenden Erscheinungen zunutze. Wenn die Schwingungsrichtungen von Polarisator und Analysator senkrecht zueinander stehen, so herrscht ohne Präparat Dunkelheit. Wird ein doppelbrechender Kristall außerhalb seiner optischen Achse beobachtet, so ändert sich das. Durch die oben beschriebene Strahlaufspaltung kommt es zu einer Aufhellung, da die beiden resultierenden Wellen senkrecht zueinander stehende Schwingungsrichtungen haben. Beide Wellen kommen hinter dem Kristall zur Interferenz. Infolge des Gangunterschiedes kommt es allerdings zu einer Phasenverschiebung, so dass durch die Interferenz nicht mehr unbedingt die gleiche Welle entsteht wie die, die in den Kristall eingetreten ist. Ist der Gangunterschied Null oder ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge, so ist ebenfalls Dunkelheit (Auslöschung) zu beobachten. Außerdem hängt die Helligkeit auch noch vom Winkel ab, den Schwingungsrichtungen von Polarisator und im Kristall zueinander einnehmen. Das führt dazu, dass es beim Drehen der Probe um 360° viermal zu Aufhellung und Auslöschung kommt.

In der Regel sind so beim Quarz -je nach Lage der Körner im Präparat- Farben von Schwarz (Auslöschung) über verschiedene Graustufen bis Weiß (maximale Helligkeit) zu beobachten.

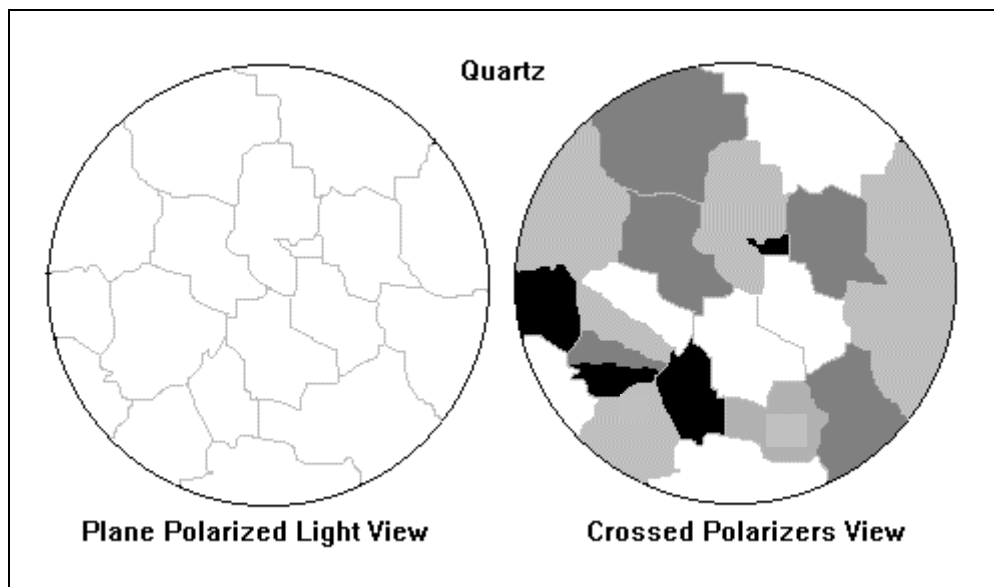


Bild 5.12: Schematische Darstellung einer Dünnschliffaufnahme von Quarz [62]

### 5.2.2 Undulöse Auslöschung

Häufig kann man beim Quarz beobachten, dass ein Kristall nicht einheitlich auslöscht sondern teilweise dunkel erscheint, während andere Bereiche mehr oder weniger hell sind. Die Auslöschung wirkt wolkig und wird als undulös bezeichnet. Ursache dafür sind Änderungen der Brechungsindizes innerhalb eines Kristalls, die auf innere Spannungen infolge tektonischer Beanspruchungen zurückzuführen sind.

### 5.2.3 Undulöse Auslöschung als Kriterium für die Empfindlichkeit von Quarz

Es gibt eine ganze Reihe wissenschaftlicher Arbeiten, die sich mit dem Problem der Beurteilung der Reaktivität von Quarz auf der Grundlage der Kenntnis der undulösen Auslöschung im Dünnschliff befassen [63, 64, 65]. Allerdings wird die Effektivität dieser Methode von den verschiedenen Autoren sehr unterschiedlich beurteilt. Während Gogte [63] eine gute Korrelation zwischen dem Grad der undulösen Auslöschung von Quarz in Granitproben und dem Dehnungsverhalten von Mörtelproben, die mit diesen Granitarten hergestellt und bei 60° C sechs Monate gelagert wurden, feststellen konnte, fand Mather [66] keine Korrelation zwischen der Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  und dem Auslöschungswinkel für die undulöse Auslöschung. Das Problem bei letzter Arbeit war sicherlich, dass Quarze verwendet wurden, die außer Stress, der mit Hilfe der undulösen Auslöschung zu bestimmen ist, auch mikrokristallinen Quarz enthielt und es so zu Überlagerungen zweier Effekte kommt, nämlich der erhöhten Löslichkeit durch „gestressten“ Quarz und durch mikrokristallinen Quarz. Grundsätzlich kann man davon ausgehen, dass Strain, der sich in der undulösen Auslöschung äußert, sehr wohl ein Maß für die Empfindlichkeit von  $\text{SiO}_2$  darstellt, dass aber zum einen häufig mehrere mikrostrukturelle Schädigungen vorliegen und dass die quantitative Interpretation der undulösen Auslöschung ausgesprochen schwierig ist, was unter anderem daran liegt, dass der undulöse Auslöschungswinkel abhängig von der Korngröße des untersuchten Bereichs ist und von der Orientierung des Korns. Deshalb wurde ein Ringversuch durchgeführt, dessen Ergebnis von Idorn Consult [67] veröffentlicht wurde. In dem Versuch untersuchten sechs Petrographen von vier unabhängigen Laboratorien in Dänemark Dünnschliffe unterschiedlicher Gesteinstypen. Dabei wurden insgesamt 900 undulöse Auslöschungswinkel bestimmt. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigte, dass es sehr große Unterschiede in den Untersuchungsergebnissen gab, je nachdem wer die Dünnschliffe untersucht hatte, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse dieser Methode zweifelhaft erscheinen lässt. Außerdem stimmte ein großer Teil der Ergebnisse nicht mit Resultaten zusätzlicher Feld- und Laboruntersuchungen überein, in denen die verwendeten Gesteine als nicht reaktiv beurteilt werden konnten, während die Petrographen eine erhöhte AKR-Empfindlichkeit ermittelten (Auslöschungswinkel  $> 15^\circ$ ). Die undulöse Auslöschung ist somit zwar ein gutes qualitatives Kriterium für die Beurteilung von Strain, als quantitatives Kriterium scheint der Auslöschungswinkel der undulösen Auslöschung allerdings nicht geeignet.

#### 5.2.4 Beurteilung von Gesteinsdünnschliffen [68]

Im Zuge des DFG-Forschungsprojektes STA 353/21 war es möglich, über 100 Dünnschliffe von AKR-geschädigtem Beton auszuwerten, in dem Stressquarz nachweislich an der Schädigung beteiligt war. Die Untersuchung dieser Dünnschliffe erlaubte es in Anlehnung an [69], eine Einteilung der vorgefundenen Stressquarze in fünf Kategorien mit steigender Beanspruchung der Gesteine und damit auch steigender Empfindlichkeit vorzunehmen. Dabei handelt es sich um eine qualitative Einteilung unter Berücksichtigung mehrerer Kriterien wie undulöse Auslöschung, Vorkommen von Feinquarz, Orientierung der Körner (Textur), Subkornbildung. Zu jeder Kategorie wird als Beispiel ein Dünnschliffbild gezeigt. Im Zuge dieser Untersuchungen war es bereits möglich einen Zusammenhang zwischen der Einordnung aufgrund der Dünnschliffuntersuchungen, dem Kristallinitätsindex der Proben sowie der Halbwertsbreiten der Beugungssignale und den mit Hilfe von „TOPAS“ bestimmten Kristallitgrößen festzustellen, wobei die klarsten Zusammenhänge bei den Proben mit der Einstufung 4 und 5 zu erkennen waren, die die kleinsten Kristallinitätsindizes, die größten Halbwertsbreiten und die kleinsten Kristallitgrößen aufwiesen. Untersuchungen, ob die Häufigkeit des Auftretens von Anlösungserscheinungen und Rissen in den Quarzzuschlägen der untersuchten Betonproben der hier angegebenen Einteilung folgt, sind noch nicht abgeschlossen.

Was aber bereits festgestellt werden konnte ist, dass es bei Körnern der Kategorie 4 häufig zu Rissbildung in Richtung der Textur kommt. Bei Körnern der Kategorie 5 kommt es wie erwartet zu Anlösungserscheinungen und gegebenenfalls Rissbildung im Bereich von Feinquarznestern oder an Adern die Feinquarz enthalten.

Die Einteilung nach steigendem Stressgrad wurde wie folgt vorgenommen.

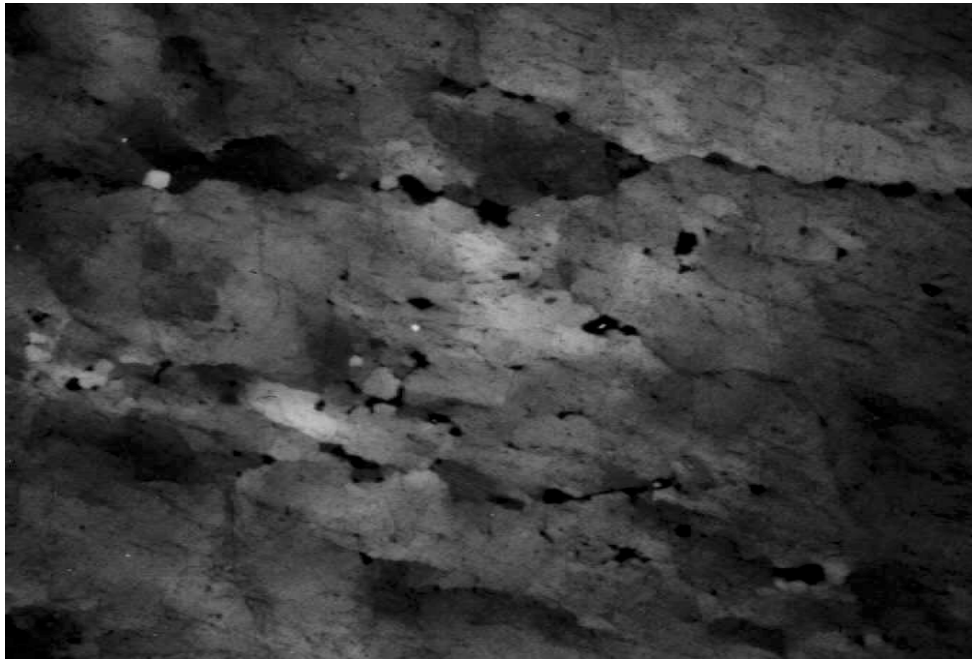
1. Quarze mit ungestörtem Mikrogefüge, d.h. einheitlicher Interferenzfarbe und nur schwacher undulöser (wolkenartiger) Auslöschung (Bild 5.13).



Bild 5.13: Dünnschliffaufnahme von Quarz mit ungestörtem Mikrogefüge. 30x, Pol.+, lange Bildkante entspricht 6,8 mm

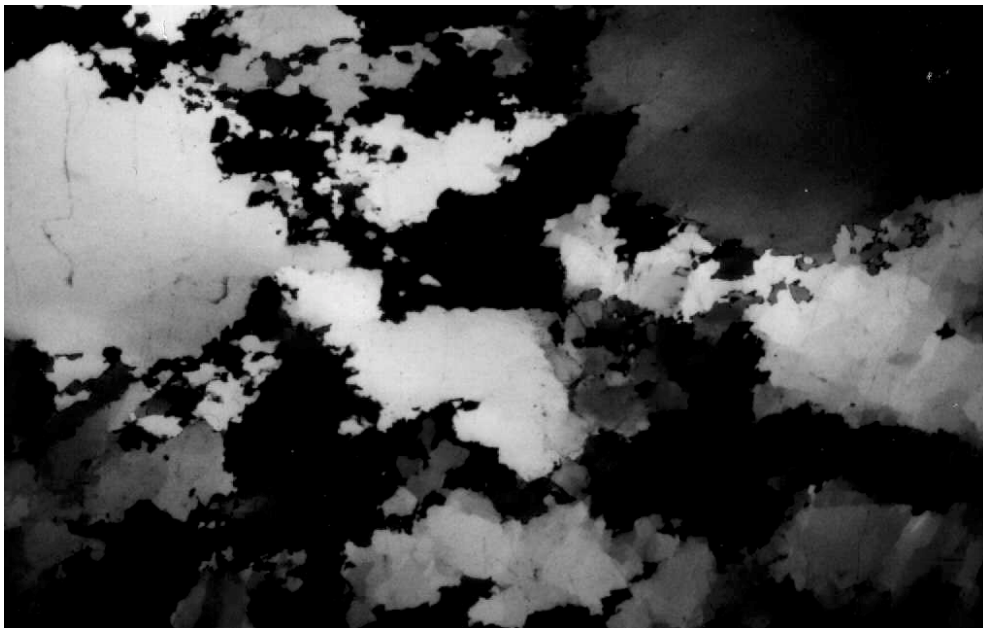


2. Quarze mit großflächiger undulöser Auslöschung (Bild 5.14).



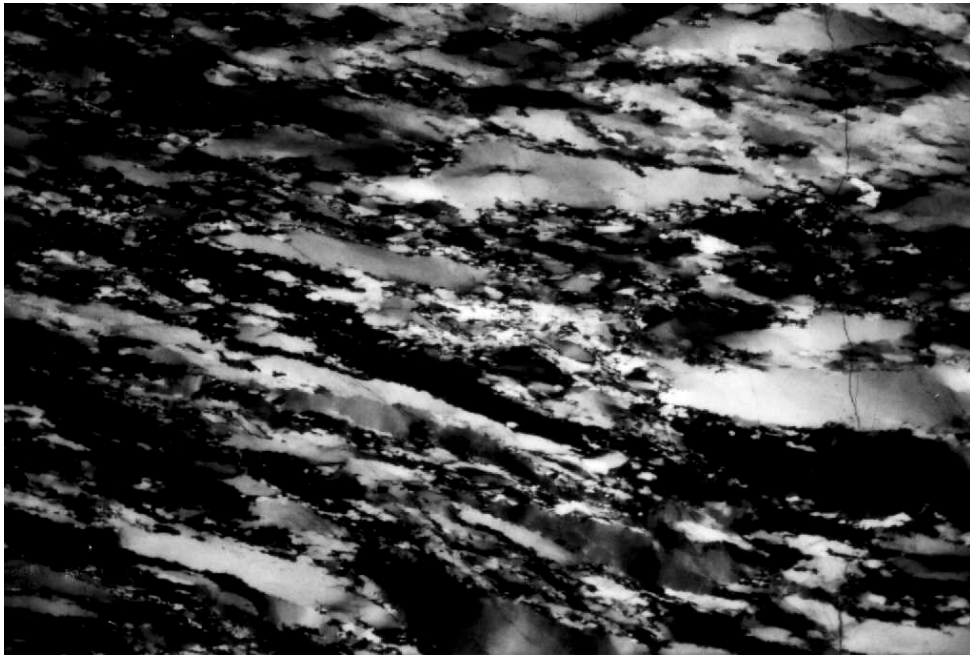
*Bild 5.14: Dünnschliffaufnahme von Quarz mit großflächiger undulöser Auslöschung. 30x, Pol.+, lange Bildkante entspricht 6,8 mm*

3. Quarze mit Subkornbildung, die Subkörner sind verzahnt (suturiert) (Bild 5.15).



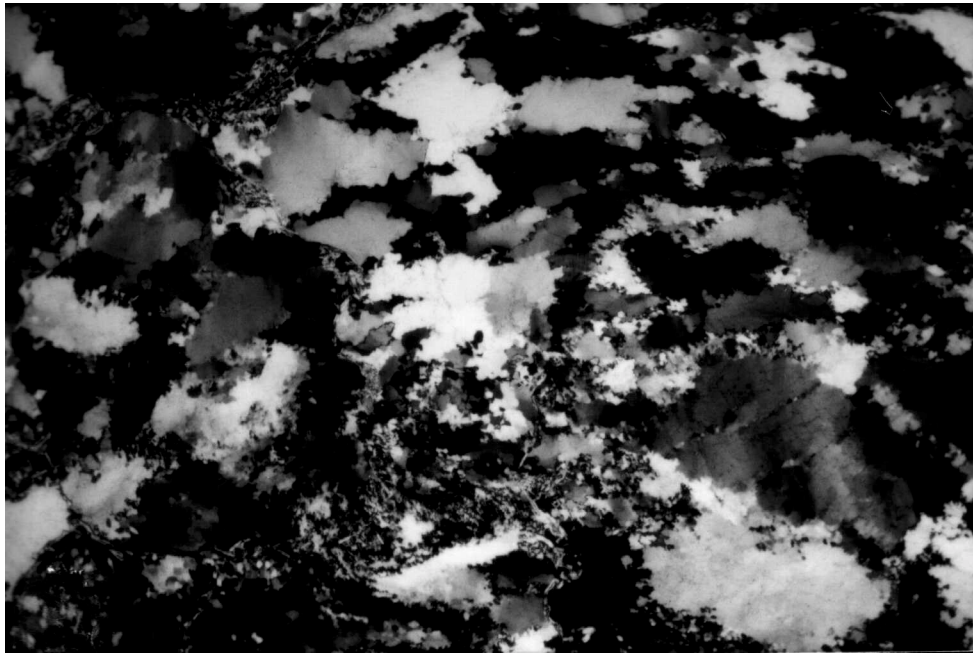
*Bild 5.15: Dünnschliffaufnahme, Quarz mit suturierten Korngrenzen. 30x, Pol.+, lange Bildkante entspricht 6,8mm*

4. Quarze mit Subkornbildung, die Subkörner sind mit einer ausgeprägten Textur angeordnet (Bild 5.16).



*Bild 5.16: Dünnschliffaufnahme, Quarz mit deutlich texturierten Subkörnern 30x, Pol.+, lange Bildkante entspricht 6,8 mm*

5. Quarze mit chaotischer undulöser Auslöschung und der Rekristallisation bzw. Neubildung von kryptokristallinem Quarz (Feinquarz) auf Mikrostrukturen (Bild 5.17).



*Bild 5.17: Quarz mit chaotischer undulöser Auslöschung und kryptokristallinem Quarz 30x, Pol.+, lange Bildkante entspricht 6,8 mm*

## 6 Versuche

### 6.1 Einfluss der Messparameter auf die Bestimmung von Realstruktureigenschaften mit Hilfe von Röntgenbeugungsdaten

Für die hier durchgeführten Untersuchungen wurde das Rietveld-Computerprogramm „TOPAS“ der Firma Bruker verwendet, das aus Röntgenbeugungskurven Kristallitgrößen und Strain direkt berechnen kann. Um die Zuverlässigkeit der berechneten Daten und ihre Konsistenz mit den Kristallitgrößenwerten von TOPAS zu erhalten, wurde für einige Kurven die Kristallitgröße nach Scherrer [51] und der Kristallinitätsindex [55] bestimmt. Ein Vergleich der unterschiedlichen Methoden zeigte, dass die Ergebnisse konsistent sind, wobei ein deutlicher Vorteil der computergestützten Auswertung zu sehen ist, der darin besteht, dass die Methode relativ schnell ist, die Ergebnisse gut reproduzierbar sind und Absolutwerte darstellen, so dass jederzeit auch mit späteren Messungen ein Vergleich hergestellt werden kann.

#### 6.1.1 Einfluss der Blenden

Gängigerweise werden Röntgenbeugungsaufnahmen am Finger-Institut unter Verwendung variabler Blenden durchgeführt. Das bedeutet, dass für Berechnungen nach der Rietveldmethode Effekte, die durch das Öffnen der Blende hervorgerufen werden mit Hilfe variabler Parameter korrigiert werden müssen, was eine gewisse Fehlerquelle darstellen könnte. Um festzustellen, ob mit der hier üblicherweise verwendeten variablen Blende ausreichend gute Mess- und Rechenergebnisse erhalten werden können, wurde eine Quarz-Pulverprobe mit einer Feinheit von  $<63\mu\text{m}$  je fünf mal mit einer Festblende mit dem Öffnungswinkel  $1^\circ$  und je fünf mal mit einer variablen Blende gemessen. Die Schrittweite betrug  $0,18^\circ 2\theta$ , die Schrittzeit 10s. Gemessen wurde im Winkelbereich zwischen  $19^\circ 2\theta$  und  $70^\circ 2\theta$ .

#### 6.1.2 Einfluss von Schrittweite und Schrittzeit

Um Realstruktureffekte wirklich messen zu können, bedarf es einer sehr guten Auflösung der Röntgenbeugungsaufnahmen. Um diese Auflösung bei gleichzeitig praktikablen und realistischen Messzeiten ermitteln zu können, wurde von Bergkristall eine Pulverprobe hergestellt und mehrfach mit unterschiedlichen Messparametern gemessen. Kriterium für die Qualität der Aufnahmen war die Reproduzierbarkeit der mit dem Programm „TOPAS“ berechneten Kristallitgrößen sowie die  $R_{wp}$ -Werte, die ein Maß dafür darstellen, wie gut die gemessene Kurve und eine nach „Rietveld“ [56, 57] berechnete Kurve übereinstimmen (je kleiner der  $R_{wp}$  Wert, desto besser die Übereinstimmung). Für die Bestimmung einer optimalen Schrittweite wurde eine Bergkristall-Pulverprobe mit einer Messzeit von 5s und Schrittweiten von  $0,018^\circ 2\theta$ ,  $0,02^\circ 2\theta$  und  $0,022^\circ 2\theta$  gemessen. Es wurden für alle Signale unter Verwendung des Programmes „EVA“ (XRD Evaluation Program, Fa. Bruker AXS) die Halbwertsbreiten be-

stimmt und mit „TOPAS“ die Kristallitgrößen berechnet. Um den Einfluss der Schrittzeit zu bestimmen, wurden Röntgenbeugungskurven von Quarzproben mit Schrittweiten von  $0,018^\circ 2\theta$  und Schrittzeiten von 10s, 8s, 6s, 4s und 2,5s aufgenommen.

### **6.1.3 Streuung der Einzelergebnisse**

Um festzustellen, wie groß die Streuung der Messergebnisse ist wurden zwei Ansätze gewählt. Zum einen wurde, wie oben beschrieben (Schrittweite  $0,018^\circ 2\theta$ , Schrittzeit 5s) die Messung an ein und der selben Bergkristallprobe mehrfach wiederholt. Dadurch lässt sich die Streuung bestimmen, die durch die Messtechnik bedingt ist. Zum anderen wurde eine Bergkristallprobe vor jeder Messung neu präpariert, um den Einfluss der Probenpräparation (Aufbringen auf den Träger) zu bestimmen.

## **6.2 Einfluss der Mahlfeinheit auf die Bestimmung von Realstruktureigenschaften mit Hilfe von Röntgenbeugungsdaten**

### **6.2.1 Quarz**

Von einer Bergkristallprobe wurden je 10g in einer Scheibenschwingmühle mit Zirkoneinsatz bei 700U/min 15s, 25s, 30s, 1min, 2min, 3min und 4min aufgemahlen. Von diesen gemahlenen Proben wurden Pulverpräparate hergestellt und röntgendiffraktometrisch untersucht (Schrittweite  $0,018^\circ 2\theta$ , Schrittzeit 5s). Von jeder Röntgenbeugungskurve wurden die Halbwertsbreiten der Einzelsignale bestimmt sowie eine Kristallitgrößenberechnung mit Hilfe des Programms TOPAS durchgeführt.

### **6.2.2 Kieselkalk**

Da in vorhergehenden Untersuchungen schon mehrfach aufgefallen war, dass bei Kieselkalen und quarzhaltigen Mineralen, die auch eine Calcitphase enthalten, die Kristallitgrößen des Calcit relativ klein waren, wurde untersucht, ob die unterschiedliche Härte der beiden Minerale (Härte nach Mohs [70] : Quarz „7“, Calcit „3“) dazu führt, dass bei Aufmahlen bis zur ausreichenden Feinheit ( $< 63\mu\text{m}$ ) von Quarz der vorhanden Calcit „übermahlen“ wird und es somit zu einer Schädigung oder Zerstörung der Mikrostruktur kommt. Dazu wurden 6 ausgewählte Kieselkalkstücke aus Oberrheinkies grob zerkleinert. Die Bruchstücke wurden gut durchmischt, um eine möglichst einheitliche Durchschnittsprobe zu erhalten und anschließend in drei Proben aufgeteilt. Eine der Proben wurde in einer Scheibenschwingmühle mit Zirkoneinsatz bei 700 U/min 1min aufgemahlen. Die zweite Probe wurde 10s gemahlen, dann die Fraktion  $< 63\mu\text{m}$  abgesiebt. Dieser Vorgang wurde mit dem gröberen Rückstand jeweils wiederholt, bis die gesamte Probe zu einem Pulver mit einer Korngröße  $< 63\mu\text{m}$  aufgemahlen war. Aus dem erhaltenen feinen Material wurden Pulverproben präpariert, die analog 6.2.1 untersucht wurden. Auf eine Auswertung der Einzelsignale wurde verzichtet, da die Berechnung mit TOPAS schneller und zuverlässiger zu Ergebnissen führt.

### 6.3 Löslichkeit verschiedener SiO<sub>2</sub>-Varietäten bei unterschiedlichen pH-Werten

Mit der folgenden Versuchsreihe sollten zwei Fragestellungen abgedeckt werden. Zum einen, ob der in Kapitel 2 geschilderte Zusammenhang zwischen pH-Wert der angreifenden Lösung und der Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> verifizierbar ist, zum anderen, wie sich die „Extreme“ der SiO<sub>2</sub>-Varietäten (Bergkristall: kristallin; Opal: amorph) gegenüber basischen Lösungen verhalten. Als weitere Gesteinsarten bzw. Minerale, die als deutlich AKR-empfindlich einzustufen sind, wurde ein Flint und ein Chalcedon hinzugenommen.

#### 6.3.1 Löslichkeit in KOH-Lösung

Von jeder dieser Gesteinsarten wurde je eine Probe von ca. 1-2g und einem Durchmesser von ca. 0,8 cm in 20ml KOH-Lösung mit den pH-Werten 12; 12,5; 13; 13,5 und 14 gegeben. Als Probenbehälter dienten dicht verschließbare Polyethylengefäße; die Versuchstemperatur betrug 25°C. Die Proben wurden nach 25 Tagen, 6 Monaten, 8 Monaten und 15 Monaten aus der Lösung genommen, mit destilliertem Wasser gespült, auf Filterpapier 24 Stunden im Exsiccator getrocknet und anschließend gewogen. Außerdem wurden alle Proben vor der Einlagerung und nach Ende des Versuchszeitraums fotografiert, um makroskopische Veränderungen eindeutig feststellen zu können.

### 6.4 Untersuchung von Quarzproben

#### 6.4.1 Löslichkeit von Quarzproben definierter Größe in basischen Lösungen

An 60 ausgewählten Quarzproben aus verschiedenen Lagerstätten (je 15 Proben pro Lagerstätte) wurde die Empfindlichkeit gegenüber basischen Lösungen untersucht. Bei den Proben handelt es sich um Stressquarz aus Mitteldeutschland sowie dem Oberrheingebiet. Ausgewählt wurden diese Gesteine, weil mit ihnen in jüngster Zeit AKR-Schäden aufgetreten sind. Zusätzlich wurde ein Rheinkies untersucht, mit dem bis jetzt keine Schäden bekannt sind. Eine Liste der Proben befindet sich in Tabelle 6.1

Tabelle 6.1: Quarzproben

Probe	Art	Gewinnungsgebiet	AKR-Schaden
W	Quartärkies	Sachsen-Anhalt	an Brückenbauwerken
B	Quartärkies	Südbrandenburg	an einer Talsperre
O	Quartärkies	Oberrhein	an Betonfahrbahndecken
R	Quartärkies	Mittelrhein	nicht bekannt

Um einen Einfluss unterschiedlicher Probenoberflächen auf die Versuchsergebnisse auszuschließen oder zumindest zu minimieren, wurden Quader mit den Abmessungen 0,5cm x 0,5cm x 1cm aus den Steinen gesägt. Dabei gelang es, eine weitestgehend einheitliche Probengeometrie zu erhalten. Einschränkend muss allerdings gesagt werden, dass einzelne Proben große Poren enthielten, die zum Teil beim Sägen angeschnitten wurden und so als Vertiefungen eine Störung der Probenoberfläche darstellen. Bei einigen Probestücken kam es zu Abplatzungen an den Kanten und in wenigen Fällen sind an Stellen, an denen sich vorher schon Risse befanden, kleine Stücke abgebrochen. Die einzelnen Probekörper sind allerdings so groß, dass die beschriebenen Unterschiede der Probenoberfläche kaum Einfluss auf das Verhalten der Proben gegenüber den basischen Lösungen haben dürften. Die Quader wurden über einen Zeitraum von zwei Jahren in je 20ml KOH-Lösung mit einem pH-Wert von 14 (Serie 1) bzw. einem pH-Wert von 13,3 (Serie 2) gegeben. Als Probenbehälter dienten Polyäthylengefäße, die fest verschlossen und mit einer speziellen Laborfolie (Parafilm) abgedichtet wurden, um ein Austrocknen und damit eine physikalisch bedingte Konzentrationsänderung zu verhindern. Als Maß für die Empfindlichkeit der Proben gegenüber den Lösungen diente der Massenverlust, der in regelmäßigen Abständen mittels Wägung (Waage: Sartorius BP 110 S) mit einer Genauigkeit von 0,1mg ermittelt wurde. Innerhalb des ersten halben Jahres betrugen die Messabstände 14 Tage. Alle weiteren Messungen wurden in Abständen von vier Wochen vorgenommen. Vor der Wägung wurden die Gesteinsproben aus der Lösung genommen, abtropfen lassen, vorsichtig mit destilliertem Wasser gespült und auf Filterpapier in einem Exsiccator 24h bei Raumtemperatur getrocknet.

#### **6.4.2 Bestimmung des Si-Gehaltes in den Lösungen**

Nach der Versuchsdauer von zwei Jahren wurden die Lösungen, in denen die Proben sich befanden, auf ihren Si-Gehalt hin untersucht. Da die Gehalte an Si sich im mg/l-Bereich bewegen dürften, ist eine gravimetrische Bestimmung des Si-Gehaltes nicht möglich. Deshalb wurde als Messmethode die Atomemissionsspektralphotometrie (ICP-AES) (Gerät: Perkin Elmer Optima 3000) verwendet. Ein Problem, das sich bei dieser Untersuchung ergibt, ist der Umstand, dass extrem hohe Alkaligehalte zu verzeichnen sind und die Lösungen für die Messungen verdünnt werden müssen, da sonst die Düsen des Messgerätes verkleben würden. Dadurch vermindert sich der an sich schon geringe Si-Gehalt und der Messfehler erhöht sich erheblich.

#### **6.4.3 Bestimmung von mikrostrukturellen Eigenschaften und Phasenbestand mit Hilfe der Rietveldmethode**

Für die Bestimmung des mineralischen Phasenbestandes und der röntgendiffraktometrisch bestimmbaren mikrostrukturellen Eigenschaften wurde von jeder Quarzprobe ca. 5g in einer Scheibenschwingmühle mit Zirkoneinsatz bei 1400 U/min 30s aufgemahlen und durch ein Sieb mit einer Feinheit von 63 µm gesiebt. Die so vorbereiteten Proben wurden mit einem Röntgendiffraktometer D5000 von Siemens untersucht. Die verwendete Strahlung war  $\text{CuK}_\alpha$ . Gemessen wurde mit einer Schrittweite von  $0,018^\circ$  2 $\theta$  und eine Schrittzeit von 5s, um eine gute Auflösung sowie ausreichende Intensitäten zu erreichen. Die erhaltenen Röntgenbeu-

gungskurven wurden qualitativ mit Hilfe des Programms EVA (XRD Evaluation Programm) der Firma Bruker AXS auf ihren mineralischen Phasenbestand hin untersucht. Da es sich bei den Proben um weitestgehend reine Quarze handelt, wurde auf diese Weise nach Spuren anderer mineralischer Bestandteile gesucht, da auch diese einen Einfluss auf das Verhalten der Quarze gegenüber basischen Lösungen haben können. In einem weiteren Schritt wurde mit Hilfe der Rietveldmethode (Computerprogramm „TOPAS“ der Firma Bruker AXS) der quantitative Phasenbestand sowie die Kristallitgröße und Root-Mean-Square (RMS)-Strain von Quarz (und soweit vorhanden Calcit) bestimmt.

#### **6.4.4 Mikroskopische Untersuchungen an Gesteinsdünnschliffen**

Jeder der zu untersuchenden Steine war für die gesamten Versuchreihen in vier Teile geteilt worden. Von je einem Teil dieser Steine wurde ein Dünnschliff mit einer Dicke von 20µm hergestellt. Diese Dünnschliffe wurden unter einem Polarisationsmikroskop (POLMI Jenalab, ZEISS) untersucht, wobei die Größe und Form der sichtbaren Körner, Fremdmaterial, undulöse Auslöschung und unterschiedliche Orientierung der Körner bzw. Bereiche untersucht werden konnte.

#### **6.4.5 Untersuchung der Gesteinsproben unter dem Lichtmikroskop**

Um Unterschiede im äußeren Erscheinungsbild der Proben, die nach 6.4.1 den basischen Lösungen ausgesetzt wurden, nach Ende des Versuchszeitraumes beurteilen zu können, wurde von jedem der Gesteinsquader ein Photo mit 10-facher Vergrößerung unter dem Stereolichtmikroskop (STEMI SV 6, ZEISS) angefertigt.

### **6.5 Untersuchung weiterer potentiell AKR-gefährdeter Zuschläge**

#### **6.5.1 Löslichkeit von unterschiedlichen Gesteinsproben definierter Größe in basischer Lösung**

Anhand von 27 Proben unterschiedlicher Gesteinsarten soll ein Überblick gewonnen werden, welche Einflussfaktoren außer der Mikrostruktur von Quarz ausschlaggebend für die Empfindlichkeit gegenüber basischen Lösungen sein können. Außerdem soll ein Einblick in das Verhalten einer Auswahl unterschiedlicher potentiell AKR-empfindlicher Gesteinsarten gegeben werden. Zu diesem Zweck wurden Proben unterschiedlicher Gesteinsarten (Tabelle 6.2) analog zu den Quarzproben in 0,5cm x 0,5cm x 1cm große Quader gesägt und zwei Jahre in KOH-Lösungen mit pH-Wert 13,3 und 14 eingelagert. Auch diese Proben wurden in regelmäßigen Abständen gemäß der Beschreibung in Kapitel 6.4.1 gewogen.

Tabelle 6.2: Probenliste

P1	Granit	P16	Grauwacke
P2	Porphy	P17	Kieselkalk
P3	Grauwacke (Litarenit)	P18	Kieselkalk
P4	Grauwacke (Litarenit)	P19	Kieselkalk
P5	Andesit	P20	Kieselkalk
P6	Kieselschiefer	P21	Kieselkalk
P7	Kieselschiefer	P22	Quarzit
P9	Kieselschiefer	P23	Quarzit
P10	Porphy (Rhyolit)	P24	Quarzit
P11	Kieselschiefer	P25	Kieselkalk
P14	Kieselschiefer	P26	Porphy (Rhyolit)
P15	Grauwacke CB	P27	Porphy (Rhyolit)

Diese Versuchsreihe erlaubt keine umfassende und geschlossene Aussage über alle hier verwendeten Gesteinsarten. Sie soll lediglich ergänzende Informationen liefern, die eine kritische Bewertung der Versuchsergebnisse zulassen, die nicht möglich wäre ohne die Berücksichtigung des Einflusses der mineralogischen Zusammensetzung der unterschiedlichen Gesteine.

### 6.5.2 Bestimmung des Si-Gehaltes in den Lösungen

Die Untersuchungen wurden analog 6.4.2 durchgeführt.

### 6.5.3 Bestimmung von mikrostrukturellen Eigenschaften und Phasenbestand mit Hilfe der Rietveldmethode

Für die Bestimmung des mineralischen Phasenbestandes und der röntgendiffraktometrisch bestimmbaren mikrostrukturellen Eigenschaften wurde von jeder Gesteinsprobe ca. 5g in einer Scheibenschwingmühle mit Zirkoneinsatz bei 1400 U/min 30s aufgemahlen und durch ein Sieb mit einer Feinheit von 63µm gesiebt. Die so vorbereiteten Proben wurden mit einem Röntgendiffraktometer D5000 von Siemens mit Cu-Röhre (Strahlung: Cu  $K_{\alpha}$ ) untersucht. Verwendet wurde ein Schrittweite von 0,018° 2θ und eine Schrittzeit von 5s, um eine gute Auflösung sowie ausreichende Intensitäten zu erreichen. Die erhaltenen Röntgenbeugungskurven wurden qualitativ mit Hilfe des Programms EVA (XRD Evaluation Programm) der Firma Bruker AXS auf ihren mineralischen Phasenbestand hin untersucht. Unter Zugrundelegung der qualitativen Auswertung wurde mit Hilfe der Rietveldmethode (Computerprogramm „TOPAS“ der Firma Bruker AXS) der quantitative mineralische Phasenbestand bestimmt. Außerdem wurde darauf geachtet, Vorzugsorientierung einzelner mineralischer Bestandteile



zu detektieren, da eine Analyse der mikrostrukturellen Eigenschaften von stark vorzugsorientierten Kristallen mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden keine zufriedenstellende Aussage liefert. Auf Basis dieser Ergebnisse wurden analog 6.4.3 die mikrostrukturellen Eigenschaften der mineralischen Bestandteile (bei denen es möglich war) bestimmt. Aussagekräftige Ergebnisse werden hier hauptsächlich von der Analyse der Mikrostruktur von Quarz und Calcit erwartet, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen bei Quarz liegt.

#### **6.5.4 Untersuchung der Gesteinsproben unter dem Lichtmikroskop**

Um Unterschiede im äußeren Erscheinungsbild der Proben, die nach 6.4.1 den basischen Lösungen ausgesetzt wurden, nach Ende des Versuchszeitraumes beurteilen zu können, wurde von jedem der Gesteinsquader ein Photo mit 10-facher Vergrößerung unter dem Stereo-Lichtmikroskop (STEMI SV 6, ZEISS) angefertigt.

## **7 Ergebnisse**

### **7.1 Einfluss der Messparameter**

#### **7.1.1 Einfluss der Blenden**

Die Berechnung der Kristallitgröße des verwendeten Bergkristalls mit dem Programm „TOPAS“ ergab für die Festblendenaufnahme 397,8nm (Durchschnitt aus 5 Messungen), für die Aufnahme mit variabler Blende bei 407,2 nm (Durchschnitt aus 5 Messungen). Die Messungen sind mehrfach mit verschiedenen Präparaten wiederholt worden. Dabei stellte sich heraus, dass die berechneten Werte aus den Festblendenaufnahmen tendenziell etwas niedriger lagen (ca. – 6 nm) als bei den Aufnahmen mit variabler Blende. Wie ein Vergleich mit 7.1.3 zeigt, lagen die Unterschiede der Messungen bei variabler Blende und Festblende im Bereich der Streuung der Messergebnisse bei gleicher Probe und gleicher Messtechnik. Für alle weiteren Untersuchungen wurden die Messungen mit variabler Blende durchgeführt.

#### **7.1.2 Einfluss der Schrittweite und Schrittzeit**

Für eine kritische Einschätzung der benötigten Schrittzeiten, die erhebliche Auswirkung auf die Intensität haben, muss klar sein, dass es noch einen weiteren Einflussfaktor auf die Intensität der Röntgenreflexe gibt. Dieser Einflussfaktor ist das Alter und damit die Leistung der verwendete Röntgenröhre. Da es nicht möglich ist, über einen ganzen Versuchszeitraum mit der gleichen Röhrenleistung zu arbeiten, muss ein Mittelweg gefunden werden, um bei praktikablen Messzeiten über den gesamten Zeitraum vergleichbare Kurven in ausreichender Qualität zu erhalten. Bild 7.18 zeigt den Vergleich von 5 Kurven, die mit unterschiedlichen Schrittzeiten gemessen wurden.

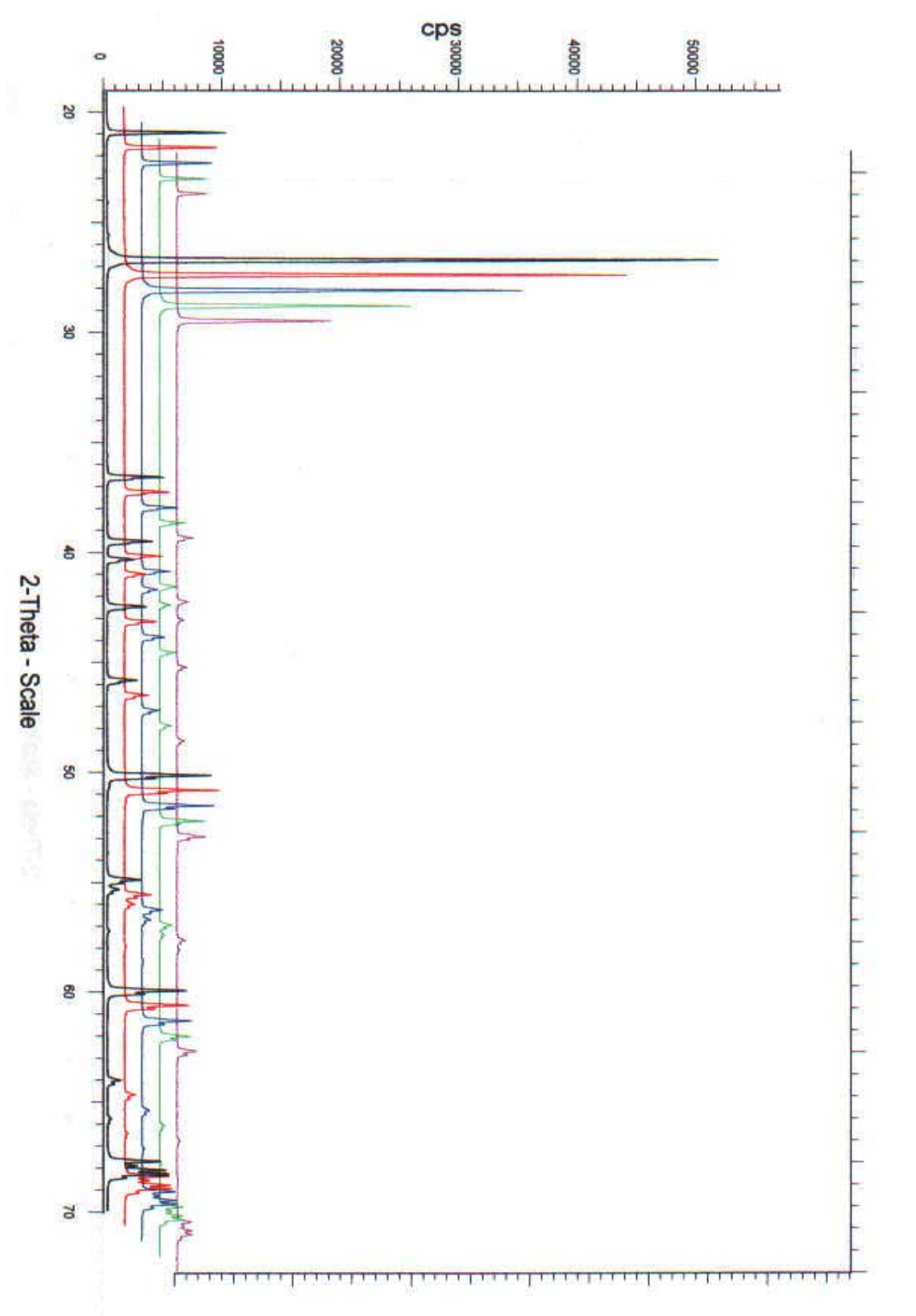


Bild 7.18: XRD-Aufnahme mit unterschiedlichen Schrittzeiten

Außer in den Intensitäten scheinen sich diese Kurven nicht zu unterscheiden. Um einen Qualitätsunterschied detektieren zu können wurde mit „TOPAS“ die Kristallitgrößen berechnet und diese sowie die  $R_{wp}$ -Werte, die ein Maß für die Qualität der Anpassung nach der Rietveldmethode darstellen, miteinander verglichen.

Tabelle 7.1: Vergleich: Kristallitgrößen und  $R_{wp}$ -Werte bei unterschiedlichen Schrittzeiten

Messzeit (s)	Kristallitgröße (nm)	$R_{wp}$ -Wert
10	407,2	11,4
8	406,3	12,3
6	406,8	12,7
4	409,6	13,1
2,5	405,3	14,2

Es wird deutlich, dass sich die berechneten Werte für die Kristallitgrößen kaum unterscheiden, während die  $R_{wp}$ -Werte mit geringerer Schrittzeit deutlich größer werden. Für weitere Untersuchungen wurde eine Schrittzeit von 5s gewählt, die gewährleistet, dass die Intensitäten für die Rietveldanalyse ausreichen und gleichzeitig die Messzeiten ein praktikables Maß nicht überschreiten. (Umgehen ließe sich das Problem der Messzeiten durch Einsatz eines ortsempfindlichen Detektors, der hier leider nicht zur Verfügung stand).

Die kleinste bestimmte FWHM betrug  $0,063^\circ 2\theta$ . Um eine ausreichend gute Auflösung zu gewährleisten, sollte die Schrittweite deutlich kleiner als diese FWHM sein. Bei der Untersuchung des Einflusses der Schrittweite wurde festgestellt, dass sich die Qualität der Kristallitgrößenberechnung aus Röntgenbeugungsdaten mit Schrittweiten  $> 0,02^\circ 2\theta$  deutlich verschlechterten. Deshalb wurde für alle weiteren Untersuchungen eine Schrittweite von  $0,018^\circ 2\theta$  gewählt.

### 7.1.3 Streuung der Einzelergebnisse

Die Abweichungen, die sich ergeben, wenn eine Probe mehrfach gemessen wird bzw. mehrfach präpariert und dann gemessen wird, gibt ein Maß für die Abweichungen, die in der Methodik selbst begründet sind. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen befinden sich in Tabelle 7.2.

Offensichtlich hat die wiederholte Probenpräparation einen gewissen Einfluss auf die berechneten Kristallitgrößenwerte. Die maximale Abweichung vom Mittelwert liegt bei  $\mu$  11,4 nm für jeweils neu präparierte Proben. Die Abweichung zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Wert liegt bei 18 nm.

Tabelle 7.2: Streuung der Einzelergebnisse

Messung	gleiche Probe (nm)	jeweils neu präpariert (nm)
1	407	407
2	406	389
3	409	399
4	405	402
5	402	405
Mittelwert	405,8	400,4

Der mittlere „Gerätefehler“, der sich nach der von C.F. Gauß entwickelten Gleichung (7.7) ergibt, beträgt 1,0 nm. Der mittlere Fehler, der sich durch die Probenpräparation ergibt (in diesem Fehlerwert steckt natürlich auch der Gerätefehler) beträgt 2,8 nm.

$$m = \sqrt{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + \dots + (\Delta x_n)^2} / n \quad (7.7)$$

Da es nicht möglich ist, jede einzelne Messung der nachfolgenden Versuche mehrfach zu wiederholen (zu zeitaufwendig, zu teuer) wird die maximale Abweichung vom Mittelwert als Maß für die Genauigkeit der Kristallitgrößenbestimmung verwendet. Insgesamt kann man davon ausgehen, dass Unterschiede in den Kristallitgrößen, die im Bereich kleiner  $\mu 10$  nm liegen, keine Aussage über Unterschiede in der Mikrostruktur liefern.

## 7.2 Einfluss der Mahlfeinheit

### 7.2.1 Quarz

Alle Proben, die weniger als 1min gemahlen wurden, zeigten Röntgenbeugungskurven von schlechter Qualität. Ursache dafür ist, dass diese Proben zu grobe Körner enthielten. Das führt zu einer schlechten Teilchenstatistik und zu Unebenheiten an der Probenoberfläche. Optimal für Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulverproben sind Korngrößen  $< 40\mu\text{m}$ . Bei derartig feinem Aufmahlen besteht aber die Gefahr des Übermahlens und somit der Zerstörung der Strukturen, die hier detektiert werden sollen. Deshalb muss die Probe so fein wie zwingend benötigt ( $< 63\mu\text{m}$ ), aber so kurz wie möglich gemahlen werden. Die Ergebnisse in Tabelle 7.3 zeigen, dass mit zunehmender Mahldauer die berechneten Werte für die Kristallitgrößen abnehmen, was ein Beweis dafür ist, dass bei zu langer Mahldauer das Mikrogefüge zerstört wird.

Tabelle 7.3: Kristallitgrößen von Bergkristall nach unterschiedlicher Mahldauer

Mahlzeit	1min	2min	3min	4min
Kristallitgr. nm	494,6	375,1	283,7	267,1

Ergänzend wurden Proben bei 1500U/min 30s aufgemahlen und auf ihre Kristallitgrößen hin untersucht. Dabei zeigte sich, dass so (analog 700U/min, 1min) ebenfalls eine ausreichende Feinheit der Proben ohne deutliche Zerstörung des Mikrogefüges zu erreichen war.

### 7.2.2 Kieselkalk

Die Untersuchung der Röntgenbeugungskurven der beiden unterschiedlich aufgemahlenen Proben zeigt, dass der Einfluss auf die Kristallitgrößenbestimmung von Quarz sehr gering ist. Die Werte betragen 122,6 nm für die Probe, die fraktioniert und 137,7 nm für die Probe, die 1min aufgemahlen wurde. Der Unterschied liegt unter dem Wert, der als maximaler Fehler beim mehrfachen Präparieren ein und der selben Probe gefunden wurde (siehe Absatz 7.1.3). Der Einfluss auf die Kristallitgrößen des Calcits ist etwas deutlicher. Hier beträgt die Kristallitgröße 97,6 nm für die fraktionierte Probe und 72,9 nm für die Probe, die 1 min aufgemahlen wurde. Es besteht also eine gewisse Gefahr, dass es zu einem Übermahlen kommt und dadurch zu berechneten Kristallitgrößenwerten, die zu niedrig sind. Es wird davon ausgegangen, dass es bei der fraktionierten Probe nicht zu erheblichen Gefügestörungen des Calcits kam, und der Kristallitgrößenwert somit den „realen“ Wert darstellt. Der Vergleich mit einer großen Zahl Untersuchungen, die an anderer Stelle durchgeführt wurden [71] zeigte, dass Calcit in Kieselkalken grundsätzlich relativ kleine Kristallitgrößen aufweist. Da der Einfluss des Mahlens auf die Kristallitgröße zwar erkennbar, aber nicht erheblich ist, und außerdem davon ausgegangen werden kann, dass der Effekt bei allen Kieselkalken der gleiche ist, wurde auch für diese auf ein fraktioniertes Aufmahlen verzichtet. Da der Schwerpunkt der Arbeit auf der Bestimmung der mikrostrukturellen Parameter von Quarz liegt, wurden alle Proben dieser Arbeit in gleicher Weise aufgemahlen und so eine durchgängige Vergleichbarkeit gewährleistet. Untersuchungen, deren Hauptaugenmerk auf den Calcit gerichtet wären, müssten den Einfluss des Mahlens natürlich weit stärker berücksichtigen, als das hier getan wird.

### 7.3 Löslichkeit verschiedener SiO<sub>2</sub>-Varietäten bei unterschiedlichen pH-Werten

#### 7.3.1 Theoretische Betrachtungen

Siliziumoxid löst sich in geringen Mengen in Wasser unter Bildung von Monokieselsäure.



Für kristallines SiO<sub>2</sub> liegt die Gleichgewichtskonstante für Reaktion (7.8) zwischen 10<sup>-3,74</sup> und 10<sup>-4,00</sup> [19]

Wenn man von einer Gleichgewichtskonstante von logK=-4,00 ausgeht, so können in einem Liter Wasser 10<sup>-4</sup> mol Monokieselsäure vorliegen. Bei einer Molmasse der Kieselsäure von 96g entspricht das einer Menge von 9,6 mg/l (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), entsprechend 6mg/l SiO<sub>2</sub>, die in Lösung gehen. Geht man von logK=-3,74 aus, so ergibt sich eine Löslichkeit von 17,46mg/l (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), entsprechend 10,9mg/l SiO<sub>2</sub>, die in Lösung gehen. In Tabellenwerken [23] wird die Löslichkeit gängigerweise mit 12mg/l (SiO<sub>2</sub>) angegeben. Nach eigenen Vorversuchen ist davon auszugehen, dass die Löslichkeit deutlich niedriger liegt. Für die weiteren Berechnungen wird logK=-4,00 für kristallines SiO<sub>2</sub> verwendet.

Für amorphes SiO<sub>2</sub> liegen die logK-Werte zwischen -2,6 und -3,02, was einer Löslichkeit von 241mg/l (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) entsprechend 150,7mg/l (SiO<sub>2</sub>) bzw. 91,7mg/l (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) entsprechend 57,3mg/l (SiO<sub>2</sub>) entspricht. In gängigen Tabellenwerken liegt hier der Wert bei 120mg/l (SiO<sub>2</sub>). An den unterschiedlichen Angaben für die Löslichkeit lässt sich erkennen, dass die exakte Bestimmung nicht ganz einfach ist. Deutlich ersichtlich ist jedenfalls, dass sich die Löslichkeiten von amorphem und kristallinem SiO<sub>2</sub> um eine Zehnerpotenz unterscheiden.

Betrachtet man das Verhalten von SiO<sub>2</sub> in basischen Lösungen, so ist ab einem pH-Wert von 10 eine deutliche Erhöhung der Löslichkeit festzustellen [72]. Diese wird unter anderem mit der Bildung des Kieselsäuremonoanions erklärt.



Die Gleichgewichtskonstante für die erste Dissoziation der Monokieselsäure, die nach Eikenberg [19] 10<sup>-9,81</sup> beträgt, ergibt sich nach (7.10).

$$K_{1,1} = \frac{[SiO(OH)_3^-][H^+]}{[Si(OH)_4(aq)]} \quad (7.10)$$

Außer dieser Dissoziationsreaktion findet Polykondensation zu unterschiedlich langen Kieselsäuremolekülen und deren Anionen statt. Die Abfolge der Reaktionen ist komplex und nicht leicht zu detektieren. Deshalb ist es schwierig, die Löslichkeit verschiedener  $SiO_2$ -Modifikationen bei unterschiedlichen pH-Werten vorherzusagen bzw. zu berechnen. Um die Anzahl der Parameter, die in eine solche Berechnung eingehen möglichst gering zu halten, wurde primär die Annahme getroffen, dass der Einfluss der Bildung des Monokieselsäuremonoanions alle anderen Einflüsse auf die Löslichkeit überwiegt. Auf Grundlage dieser Annahme lässt sich eine theoretische Löslichkeit von  $SiO_2$  in Abhängigkeit vom pH-Wert mit Hilfe der Gleichung (7.10) berechnen. Dazu wird die Gleichung nach der Konzentration des Anions aufgelöst. Die Konzentration der Monokieselsäure wird als konstant angenommen. Addiert man die Molmenge der Monokieselsäure mit der des Anions, erhält man als Ergebnis einen theoretischen Wert für die Menge  $SiO_2$ , die in Lösung gegangen ist. Dabei muss man berücksichtigen, dass ab einem Molverhältnis von  $SiO_2$  zu KOH von 1:1 die Annahme nicht mehr der chemischen Realität entsprechen kann. Betrachtet man Bild 7.19, das auf Basis dieser Berechnung erstellt wurde, sieht man sofort, dass die berechneten Werte viel zu hoch sind. Dennoch zeigen die Kurven qualitativ einen erwarteten Verlauf, nämlich einen exponentiellen Anstieg der Löslichkeit und einen deutlichen Unterschied der Löslichkeiten von amorphem und kristallinem  $SiO_2$ .

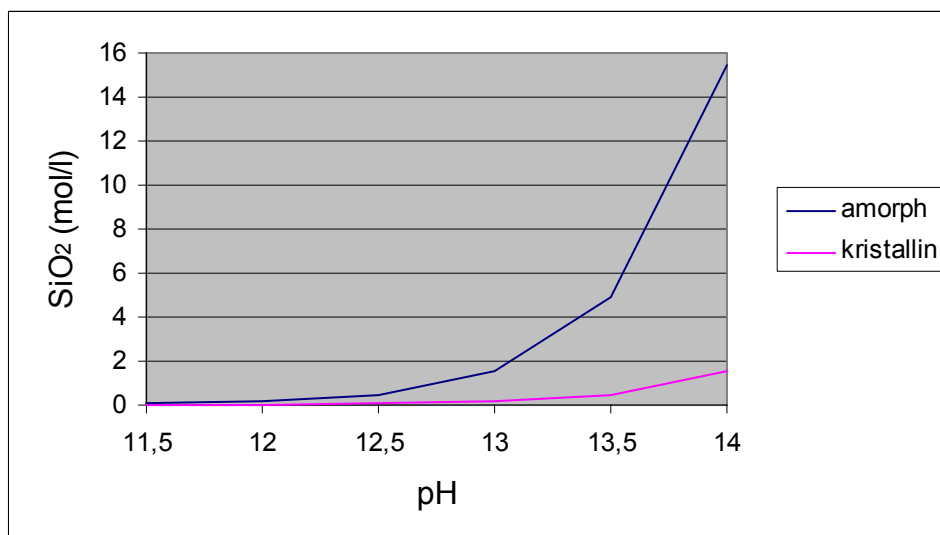


Bild 7.19: Erster Berechnungsansatz für die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von amorphem und kristallinem  $SiO_2$ . Die Kurve zeigt einen erwarteten qualitativen Verlauf, aber insgesamt viel zu hohe Werte für die Löslichkeit

Für eine quantitativ richtige Berechnung müssen Korrekturen eingeführt werden, für die weitere Messergebnisse benötigt werden. Zu diesem Zweck wurden die Untersuchungen an Bergkristall, Opal, Flint und Chalcedon durchgeführt, deren Ergebnisse im Folgenden aufgeführt werden.

### 7.3.2 Opal

In den Versuchsergebnissen Tabelle 7.1 ist eine deutliche pH-Abhängigkeit der Masseverluste festzustellen. Bis zu einem pH-Wert von 13 liegt der Masseverlust unter 5%. Die Steigerung des pH-Wertes um 0,5 Einheiten (auf pH 13,5) führt im Versuch schon zu einem Massenverlust von über 20%. Eine Erhöhung um weitere 0,5 Einheiten auf pH 14 führt zu einem Massenverlust von fast 80%. Vergleicht man die Messwerte nach 8 Monaten und nach 15 Monaten, so ist kaum noch ein Unterschied festzustellen. Die Auflösung kommt zum Stillstand; die Messkurve nähert sich einem Grenzwert. Aus diesem Grenzwert lässt sich eine Grenzkonzentration an „SiO<sub>2</sub>“ (in welcher Form es vorliegt ist nicht eindeutig festzustellen, aber der größte Anteil dürfte zumindest bei hohen pH-Werten das Monokieselsäuremonoanion bzw. Polykieselsäuremonoanionen und niedrig molekulares Alkalisilicat sein) bestimmen. Im folgenden wird versucht, solche Grenzkonzentrationen mit der Mikrostruktur der untersuchten Materialien zu korrelieren.

Tabelle 7.1 Massenverlust von Opalproben bei unterschiedlichen pH-Werten

pH (KOH-Lsg.)	Massenverlust nach 15 Monaten		Grenzkonzentration (SiO <sub>2</sub> )	
	mg (pro 20 ml)	mmol (pro 20ml)	mmol/l	g/l
12	2,7	0,045	2,5	0,135
12,5	8	0,133	6,65	0,4
13	47,5	0,79	39,5	2,375
13,5	301,1	5,0	250	15,055
14	1363,7	22,69	1134,5	68,185

Vergleicht man die Messwerte mit den in Absatz 7.3.1 berechneten Werten für die Löslichkeit, so ist festzustellen, dass die berechneten Werte erheblich höher sind. Eine mögliche Ursache könnte der Umstand sein, dass die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Kieselsäure, wie sie in der Berechnung verwendet wurde zu hoch ist, oder aber, dass einige weitere Einflüsse, die hier mathematisch nicht berücksichtigt wurden, starken Einfluss auf die Löslichkeit haben. Der qualitative Kurvenverlauf zeigt allerdings eine sehr gute Übereinstimmung. Deshalb wurde auf Basis der Messwerte ein Korrekturwert in die Gleichung (7.10) eingeführt, der den quantitativen Einfluss weiterer Parameter, die nicht einzeln aufgeschlüsselt werden können, berücksichtigt. Man erhält so Gleichung (7.11).



Mit Hilfe dieser Gleichung wird eine theoretische Kurve für die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von Opal berechnet und mit der gemessenen Kurve verglichen.

$$K_{1,1} = \frac{[SiO(OH)_3^-] \cdot [H^+]}{[Si(OH)_4(aq)] \cdot K_{corr}} \quad (7.11)$$

Bild 7.20 zeigt den Zusammenhang zwischen der gemessenen und einer mit dem entsprechenden Korrekturwert ( $K_{corr} = 6,9 \cdot 10^{-2}$ ) berechneten Kurve.

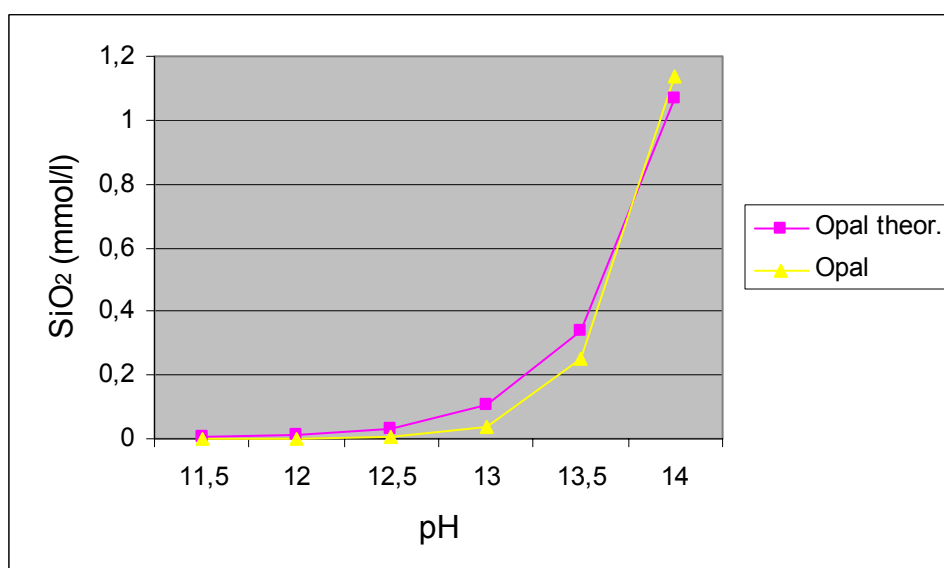


Bild 7.20: Vergleich einer gemessenen und berechneten Löslichkeitskurve für Opal

Da bis jetzt keine analogen Arbeiten bekannt sind, ist ein Vergleich mit gemessenen und berechneten Werten anderer Forscher nicht möglich. Die bekannten Kurven enden in der Regel bei pH 12.

Betrachtet man die unterschiedlich gelagerten Opalproben unter dem Mikroskop, so kann man mit zunehmendem pH-Wert eine deutlich zunehmende Schädigung erkennen. Während bei pH 12 der Opal auch nach 15 Monaten nahezu unverändert ist (Bild 7.21), blieb bei pH 14 nur noch ein brüchiges, löchriges Gerüst des Steines übrig (Bild 7.22). Um festzustellen, wie sich eine weitere Erhöhung der KOH-Konzentration auswirkt, wurde eine weitere Opalprobe bei 3,16 mol KOH/l (was rechnerisch einem pH-Wert von 14,5 entspräche) 15 Monate gelagert. Der Massenverlust lag nach dieser Zeit bei 98%. Das bedeutet, dass Opal (amorphes  $SiO_2$ ) sich bei ausreichend hoher Alkalihydroxidkonzentration unter Bildung von Alkalisilikaten vollständig auflöst.



Bild 7.21: Opal ; 15 Mon. KOH-Lösung (pH 12)



Bild 7.22: Opal; 15 Mon. KOH-Lösung (pH 14)

### 7.3.3 Flint

Wie erwartet zeigte sich auch der Flint empfindlich, mit einer Massenabnahme von etwa 24% nach 15 Monaten Lagerung bei pH 14. Deutlich ist eine Veränderung der Oberfläche der Proben unter dem Mikroskop zu erkennen. Während bei pH 12 die Oberfläche auch nach 15 Monaten Lagerung glatt und gelblich blieb, wird sie mit zunehmender Beanspruchung (steigendem pH-Wert) zunehmend rau und milchigweiß.



Bild 7.23: Flint; 15 Mon. KOH-Lösung pH 13

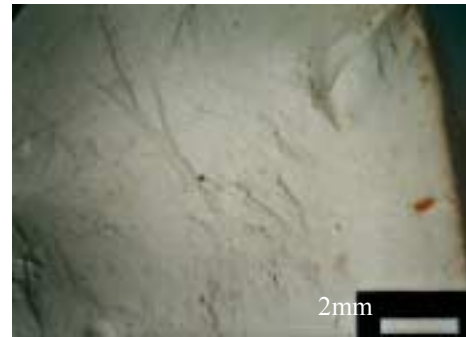


Bild 7.24: Flint; 15 Mon. KOH-Lösung pH 14

Auch hier lässt sich mit Hilfe von Gleichung (7.11) und einem Korrekturwert  $K_{\text{corr}}$  von  $3 \cdot 10^{-2}$  eine theoretische Kurve berechnen, die der experimentellen sehr nahe kommt. Dabei muss hier berücksichtigt werden, dass die Empfindlichkeit von Flint stark von seiner Dichte abhängt. Für diesen Versuch wurde ein relativ dichter Flint verwendet. Um eine Abhängigkeit der Löslichkeit von der Dichte zu ermitteln, müssten weitere Flintproben untersucht werden. Allerdings kann man davon ausgehen, dass es für Flint einen Löslichkeitsbereich gibt, der zwischen der dargestellten Flintkurve und der theoretischen Kurve für Opal liegt.

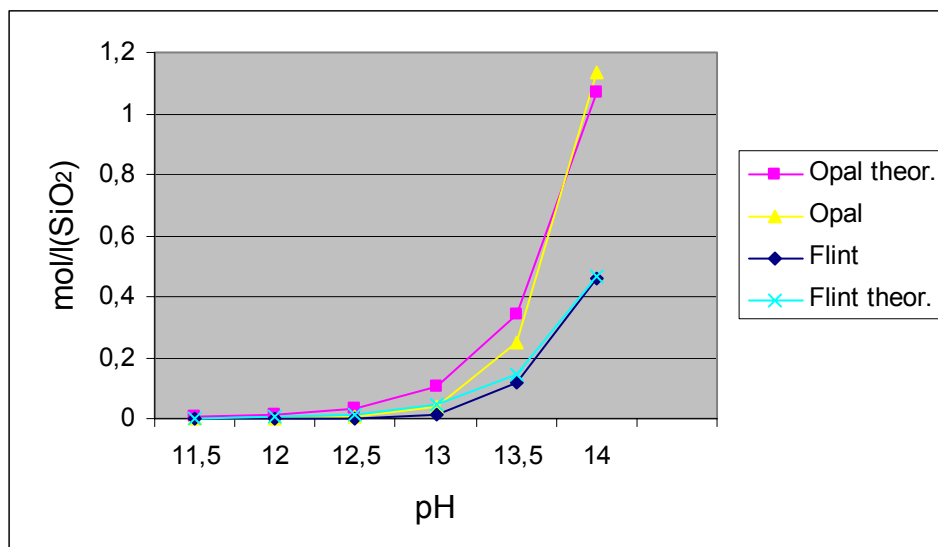


Bild 7.25: Vergleich gemessener und berechneter Lösungskurven für Flint und Opal

### 7.3.4 Chalcedon

Bei Chalcedon, der aus kryptokristallinem Quarz (Korngrößen  $< 1\mu\text{m}$ ) besteht, zeigt sich im Vergleich zu den Opal- und Flintproben eine weiter deutlich verringerte Löslichkeit. Sie liegt nach 15 Monaten in einer KOH-Lösung mit pH 14 bei  $0,025\text{mol/l}$ . Der aus den Messergebnissen ermittelte Korrekturwert liegt bei  $K_{\text{corr}} = 5 \cdot 10^{-3}$ . Der Korrekturwert umfasst unter anderem einen Wert, der berücksichtigt, dass die Bildung der Monokieselsäure von der Struktur des untersuchten  $\text{SiO}_2$  abhängt. Für die Berechnung der Kurven von Opal, Flint und Chalcedon wurde in der Gleichung (7.11) jeweils eine  $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Konzentration angenommen, wie sie sich aus der Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Monokieselsäure aus amorphem  $\text{SiO}_2$  ergibt. Leider ist es auf Grundlage der hier durchgeführten Untersuchungen nicht möglich, die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Monokieselsäure in Abhängigkeit von der Struktur des  $\text{SiO}_2$  aus dem Korrekturwert zu isolieren, da dieser, außer Unterschieden in der Struktur, alle weiteren möglichen Reaktionen bei der Auflösung von  $\text{SiO}_2$  berücksichtigt.

### 7.3.5 Bergkristall

Die Löslichkeit von Bergkristall, der als Referenzmaterial mit maximaler Unempfindlichkeit gegenüber basischen Lösungen eingesetzt wurde, stieg mit zunehmendem pH-Wert leicht an, war aber insgesamt extrem gering. Die Konzentration an  $\text{SiO}_2$  in Lösung bei pH 12 betrug  $20\text{mg/l}$  ( $0,33\text{mmol/l}$ ) und bei pH 14 lag sie bei  $90\text{mg/l}$  ( $1,5\text{mmol/l}$ ). Der exponentielle Kurvenverlauf, wie er bei den vorher genannten Proben zu beobachten war, war hier nicht zu sehen, was daran liegt, dass die beobachteten Massenänderung im Bereich zwischen einem und fünf Milligramm lagen. Die Messgenauigkeit der digitalen Feinwaage (Sartorius BP 110 S) beträgt  $0,1\text{mg}$  das führt zu einem Messfehler, der im Verhältnis zu den Messwerten (max.  $4,5\text{mg}$ ) relativ hoch ist. Außerdem kam es beim Entnehmen der Proben zu kleinen Abplatzungen

und Kratzern, die den Massenverlust durch Auflösung überwiegen können. Mit diesen Ergebnissen lässt sich der Korrekturwert nur näherungsweise ermitteln. Sie liegt, wenn man die Endmessung bei pH 14 zugrunde legt in einem Bereich von  $K_{\text{corr}} = x \cdot 10^{-3}$  bis  $x \cdot 10^{-4}$ .

### 7.3.6 Zusammenfassung

Wie erwartet wurde die größte Empfindlichkeit gegenüber der basischen Lösung beim Opal gefunden. Mit zunehmender Kristallinität nimmt die Löslichkeit ab.

Betrachtet man die Abhängigkeit des Masseverlustes vom pH-Wert, so kann man für alle untersuchten Proben feststellen, dass im pH-Bereich zwischen 12 und 13 selbst beim extrem empfindlichen Opal kaum Schädigung eintritt. Ein deutlicher Anstieg ist erst im Bereich ab pH 13 zu erkennen. Dabei muss man bedenken, dass bei diesem pH-Wert die KOH-Konzentration bei 5,61g/l liegt, während sie bei pH 13,5 schon mehr als das dreifache und bei pH 14 das Zehnfache dieses Wertes beträgt. Gelingt es, die „Kristallinität“ zu quantifizieren, so sollte es möglich sein, auf Basis der Informationen über die Kristallinität, Löslichkeiten unterschiedlicher SiO<sub>2</sub>-Modifikationen zu berechnen und damit auf langwierige Lösungsversuche zu verzichten.

## 7.4 Quarzproben

### 7.4.1 Löslichkeit

Nach einer Versuchsdauer von zwei Jahren waren die Massenverluste der Quarzproben sehr gering. Sie lagen selbst bei den empfindlichsten Proben unter 0,8%. Dennoch sind zwischen den einzelnen Steinen deutliche Unterschiede zu erkennen, die in Kapitel 8 mit den mikrostrukturellen Eigenschaften, wie sie mit Hilfe von Röntgenbeugungsaufnahmen und Dünnschliffen zu erhalten sind, in Bezug gesetzt werden. Bild 7.26 zeigt die prozentualen Massenverluste aller 60 Stressquarzproben nach einer Versuchsdauer von 2 Jahren bei Lagerung in KOH-Lösung mit pH-Wert 14. Die Massenverluste bewegen sich in einem Bereich zwischen 0,1% und 0,8% wobei nur 3 der insgesamt 60 Proben Massenverluste über 0,5% zeigen. Für 5 weitere Proben liegen die Massenverluste zwischen 0,4 % und 0,5%. Der weitaus größte Teil der Proben zeigt Massenverluste unter 0,4%. Diese ausnehmend geringen Massenverluste sind relativ schwierig zu messen und die Messwerte sind ausgesprochen fehleranfällig. Deshalb wurde bei den Untersuchungen eine exakte Dokumentation aller Rahmenbedingungen vorgenommen. Auf Grundlage dieser Dokumentation war es möglich einige Fehlerkorrekturen vorzunehmen. So war es möglich festzustellen, dass jeweils vor dem Erneuern des Trocknungsmittels im Exsiccator die Massenverluste zu gering gemessen wurden, da die Proben nicht ausreichend trocken waren. Dieser Fehler war reproduzierbar und wurde für die weitere Auswertung korrigiert.

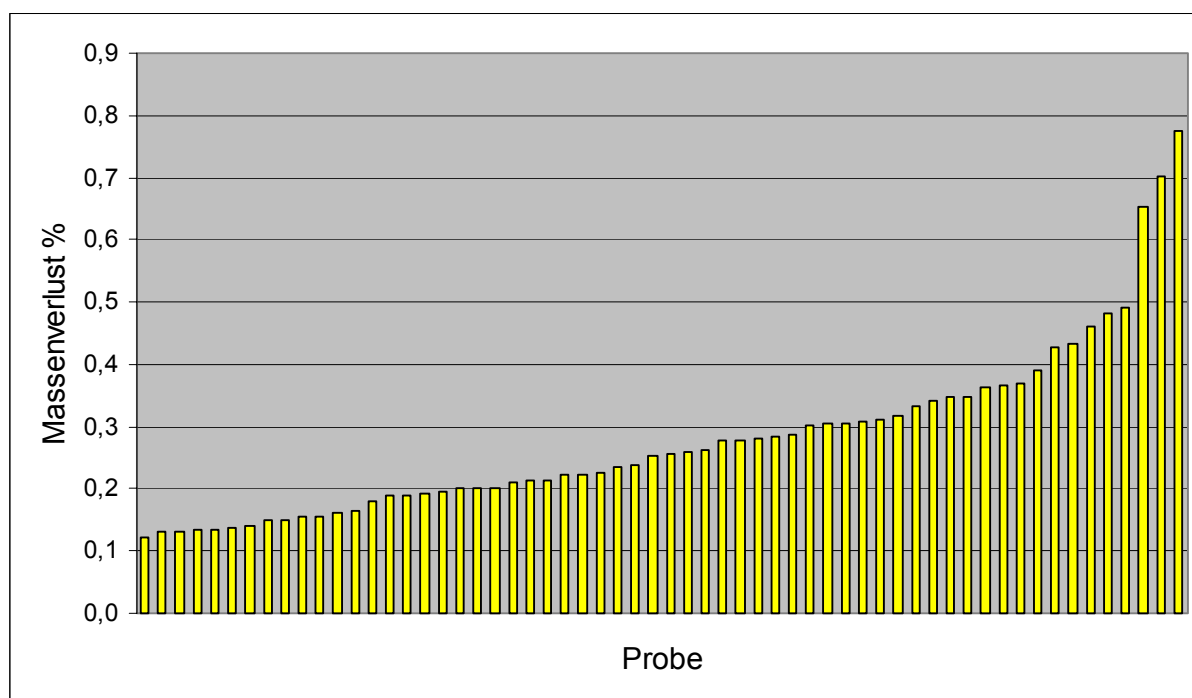


Bild 7.26: Massenverluste aller Quarzproben nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung (pH 14)

Ein Vergleich der Massenverluste nach zwei Jahren bei verschiedenen pH-Werten (Bild 7.27) zeigt den erwarteten Effekt, nämlich eine größere Massenabnahme bei höheren pH-Werten. Allerdings ist hier zu erkennen, dass diese Korrelation nicht für jede Probe zutrifft. Grund dafür ist der Umstand, dass die verwendeten Gesteine nicht homogen sind und dadurch auch die verschiedenen, aus einem Stein gewonnenen Proben nicht zwingend die gleichen Eigenschaften haben. Ein weiteres Problem bei wenig homogenen Proben ist der Umstand, dass man zwar in der Regel einen deutlichen qualitativen Zusammenhang zwischen dem Verhalten bei unterschiedlichen pH-Werten beobachten kann, der quantitative Zusammenhang aber kritisch zu betrachten ist. (Vergleiche Proben W11 und B15). Allerdings ist davon auszugehen, dass die einzelnen Proben in der Regel die gleichen oder sehr ähnliche Eigenschaften haben. Die oben beschriebenen Abweichungen sind, wie in Bild 7.27 zu erkennen, die Ausnahme. Für das Bild wurde eine repräsentative Auswahl an Daten verwendet.

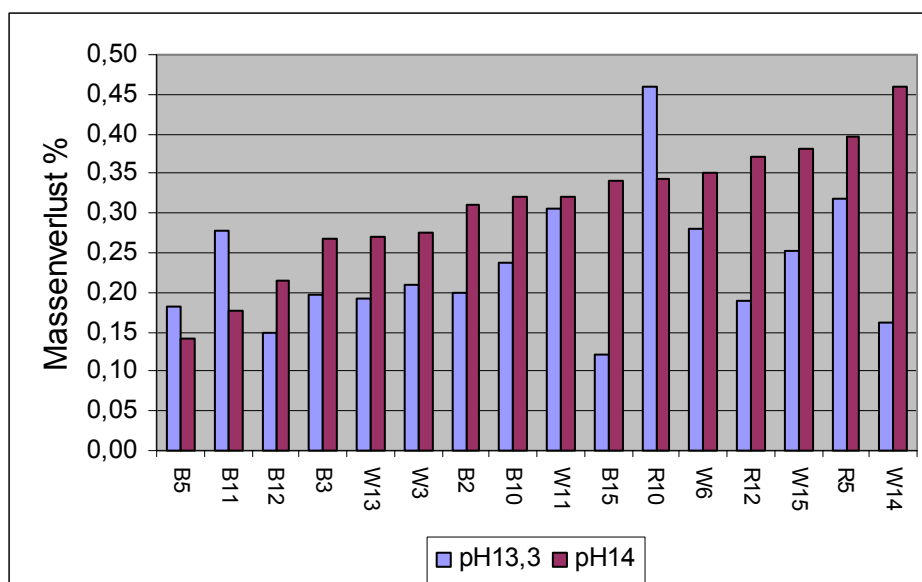


Bild 7.27: Massenverlust ausgewählter Proben in % nach zwei Jahren Lagerung in KOH-Lösung bei pH 13,3 bzw. pH 14

Es wurde festgestellt, dass auch nach dem Versuchszeitraum von zwei Jahren noch keine Gewichtskonstanz der Proben eingetreten ist, was bedeutet, dass sich noch kein Lösungsgleichgewicht eingestellt hat. Für die theoretischen Betrachtungen in dieser Arbeit wie auch den Versuch, das Verhalten der Steine in Abhängigkeit ihrer mikrostrukturellen Eigenschaften vorherzusagen, ist die Kenntnis des Lösungsverhaltens und der Sättigungskonzentration für die einzelnen Proben von großer Bedeutung. Es wurde bewusst darauf verzichtet, die Versuche bei hohen Temperaturen durchzuführen, um die Reaktionen zu beschleunigen, da eine Übertragung der Untersuchungsergebnisse der Versuche bei hohen Temperaturen auf die Reaktion bei Raumtemperatur nicht zwingend quantitativ möglich ist, beziehungsweise nicht problemlos umgerechnet werden kann. Dazu bedarf es einer Versuchsreihe mit gleichen Gesteinen und pH-Werten und verschiedenen Temperaturen um den quantitativen Zusammenhang zwischen Temperatur und Lösungsgeschwindigkeit bestimmen zu können. Die hier er-

haltenen Kurven bieten die Möglichkeit einer Extrapolation. Wie in Bild 7.28 zu erkennen, nähern sich die Lösungskurven der Gesteine mit einer geringen Empfindlichkeit einem Grenzwert. Wenn es gelingt diese Kurven mit Hilfe einer Funktion analytisch zu beschreiben, so kann dieser Grenzwert berechnet werden. Das würde es ermöglichen, für einige der Proben einen Grenzwert für die Löslichkeit in Abhängigkeit von der Mikrostruktur zu bestimmen. Sollte die analytische Beschreibung aufgrund der Schwankungen in den Messergebnissen Probleme bereiten, besteht die Möglichkeit einer graphischen Auswertung zur Extrapolation eines Grenzwertes für den Massenverlust, der dann in einen Wert für die Grenzkonzentration umgerechnet werden kann.

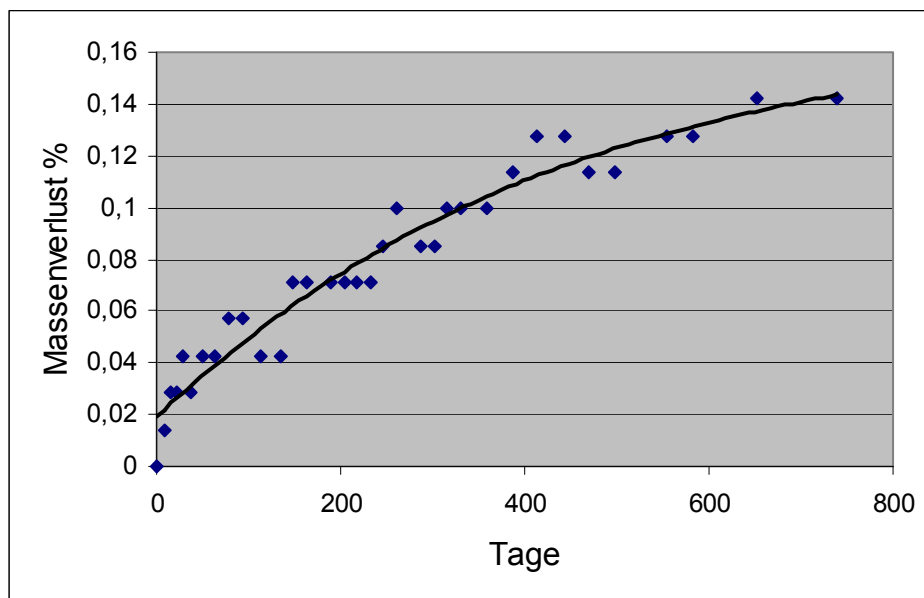


Bild 7.28: Löslichkeitskurve einer unempfindlichen Quarz-Probe nach zwei Jahren Lagerung in KOH-Lösung (pH 14) bei 20°C

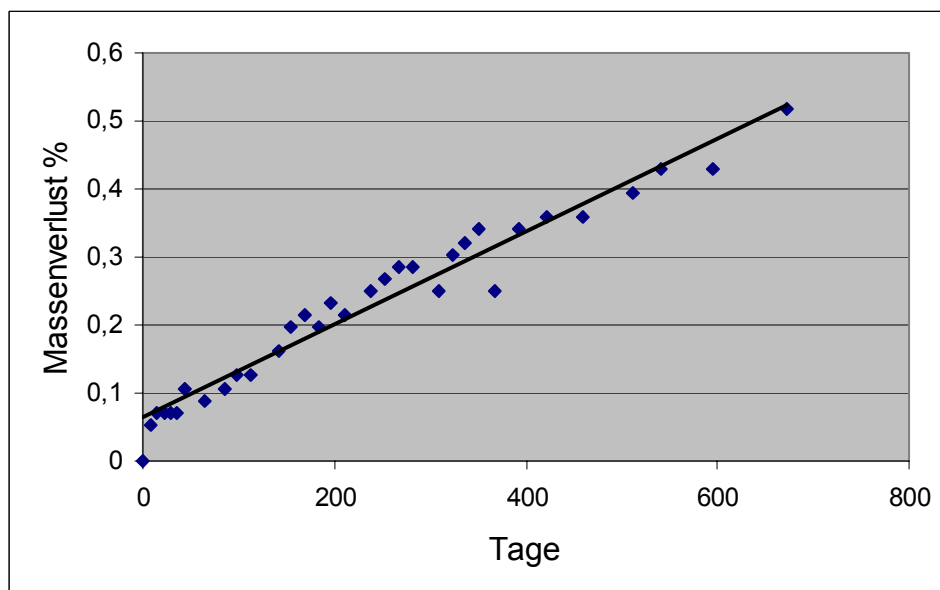


Bild 7.29: Massenverlust einer empfindlichen Quarz-Probe nach zwei Jahren Lagerung in KOH-Lösung (pH 14) bei 20°C

Die erhaltenen Kurven für den Massenverlust bei den empfindlicheren Proben lassen sich näherungsweise als Geraden beschreiben (auf ihren exakten Verlauf und deren Interpretation wird in Kapitel 8 detailliert eingegangen). Sie unterscheiden sich in der Steigung, die hier ein Maß für die unterschiedliche Empfindlichkeit darstellt. Das Versuchssystem Stein/Lösung ist vom Lösungsgleichgewicht noch weit entfernt. Das bedeutet, dass eine Aussage über die Gleichgewichtskonzentration in Abhängigkeit von der Mikrostruktur nicht getroffen werden kann. Dennoch ist es möglich, einen Vergleich zwischen Mikrostruktur und Endkonzentration nach dem Versuchszeitraum von 2 Jahren anzustellen, sowie die Steigungen der ermittelten Geraden mit der Mikrostruktur zu korrelieren. Außerdem steht die Analyse der Versuchslösungen zur Verfügung, die es ermöglicht im Vergleich mit den gemessenen Massenverlusten eventuelle systematische Fehler aufzuspüren und zu korrigieren. Insgesamt ist festzustellen, dass die Löslichkeitskurven der weniger empfindlichen Proben zum Teil starke Schwankungen im Verlauf zeigen, da die niedrigen Messwerte extrem fehleranfällig sind.

Fehlerquellen sind hierbei:

- Genauigkeit der Waage (0,1mg)
- Feuchtigkeit der Proben (Abhängig von der Qualität des Trocknungsmittels)
- Abkratzen oder Absplittern von Probenmaterial (kann bei guter Dokumentation korrigiert werden)
- Anlagerung von gebildetem Gel (ist qualitativ anhand von lichtmikroskopischen Untersuchungen erfassbar)

Es ist ersichtlich, dass die untersuchten Gesteine unterschiedliche Empfindlichkeit (Massenverluste) gegenüber der basischen Lösungen zeigen. Es konnte allerdings auch festgestellt werden, dass diese Massenverluste nicht sehr hoch (unter 0,8%) waren. Außerdem sind die individuellen Unterschiede der einzelnen Steine teilweise deutlich höher als die durchschnittlichen Unterschiede bei den einzelnen Lagerstätten. Bild 7.30 zeigt die durchschnittlichen Massenverluste in % von Probenreihen, die jeweils aus verschiedenen Lagerstätten stammen. In allen Fällen ist der Massenverlust bei pH 14 größer als bei pH 13. Interessant ist, dass der Unterschied im Verhalten bei unterschiedlichen pH-Werten um so deutlicher wird, je empfindlicher die Proben sind. Das bedeutet, dass man bei empfindlichen Proben mit Absenkung des pH-Wertes einen größeren Effekt erreichen kann, als bei weniger empfindlichen Proben.



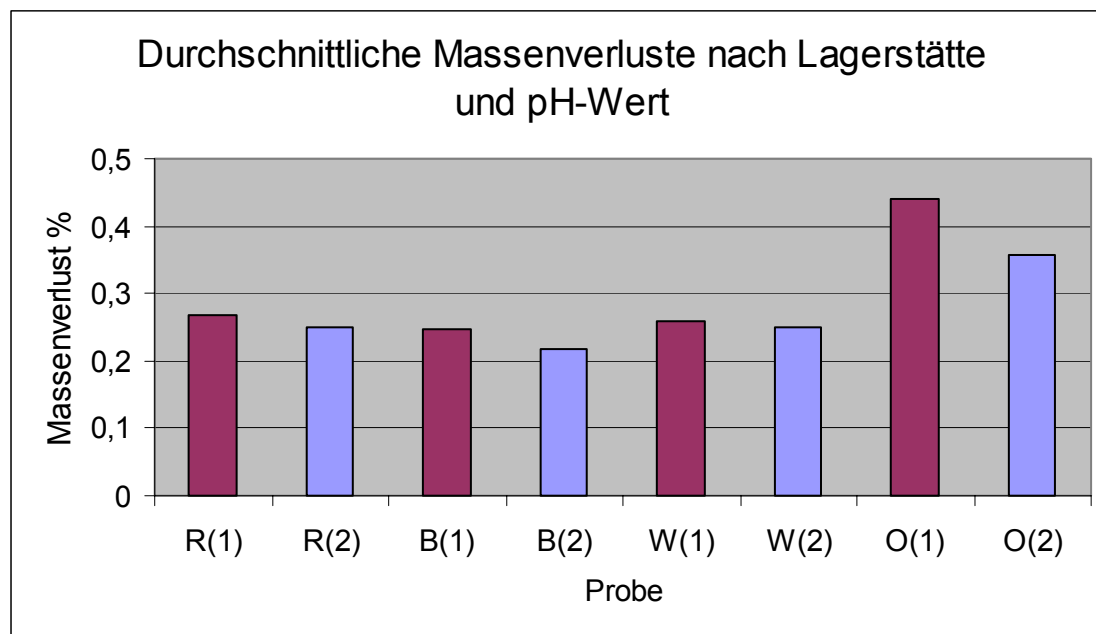


Bild 7.30: Durchschnittliche Massenverluste der untersuchten Proben nach 2 Jahren Lagerung in KOH Lösung bei pH 14 (1) und pH 13,3 (2). Lagerstätten: R (Rheinkies), B (Stressquarz Boxberg), W (Stressquarz Wallendorf), O (Stressquarz Oberrhein)

Für eine detaillierte Auswertung der Massenabnahmen ist die Kenntnis aller weiteren untersuchten Parameter notwendig. Deshalb wird in Kapitel 8 eine Unterteilung der Gesteine in unterschiedliche Gruppen vorgenommen, um mit Hilfe des Vergleiches aller Messergebnisse eine Aussage über das Verhalten der einzelnen Steine und die Gründe für dieses Verhalten treffen zu können. Außerdem werden (soweit es möglich ist) Modelle entwickelt, um auf Basis der Ergebnisse Voraussagen über das Verhalten von verschiedenen Steinen gegenüber basischen Lösungen zu treffen.

#### 7.4.2 Si-Gehalt der Lösungen

Wie in Kapitel 6 erläutert, ist die quantitative Bestimmung von Si in stark basischen Lösungen nicht ganz einfach. Wegen der hohen Ionenkonzentrationen ( $K^+$ ,  $OH^-$ ) müssen die Lösungen, die untersucht werden sollen, stark verdünnt werden. Dennoch ist zumeist eine gute Korrelation mit den übrigen Ergebnissen zu erkennen, worauf in Kapitel 8 näher eingegangen werden soll. Die Untersuchungsergebnisse befinden sich im Anhang (Tabelle 11.1 bis Tabelle 11.4). In der Regel sind die Si-Gehalte der Lösungen mit pH 14 immer höher als die der Lösungen mit pH 13,3. Bei den Proben, bei denen dieser Zusammenhang nicht zu sehen ist und die Si-Gehalte bei pH 13,3 größer sind als bei pH 14 sind die Zahlenwerte in den Tabellen grau hinterlegt. Bei den B-Proben gilt das nur für eine Probe, die O-Proben zeigen alle den erwarteten Zusammenhang mit den pH-Werten, bei den R-Proben gibt es vier Ausnahmen und bei den W-Proben zwei. Auf die Ursachen für die Abweichung vom erwarteten Verhalten wird bei den Einzelauswertungen im Detail eingegangen.

### 7.4.3 Bestimmung von Kristallitgrößen und RMS-strain mittels Röntgenbeugung

Das Vorhandensein sehr kleiner Kristallite hat nicht nur Auswirkungen auf die Halbwertsbreiten aller Röntgenbeugungssignale sondern insbesondere auch auf das  $68^\circ 2\theta$  Signal der Röntgenbeugungskurve von Quarz. Um deutlich zu machen, wie sich unterschiedliche Kristallitgrößen auf das  $68^\circ 2\theta$  Signal der Röntgenbeugungskurve auswirkt, wird das anhand von Bild 7.31 beschrieben. Die Ergebnisse der Kristallitgrößenbestimmungen und der quantitativen Analysen befinden sich im Anhang Tabelle 11.5 bis Tabelle 11.8.

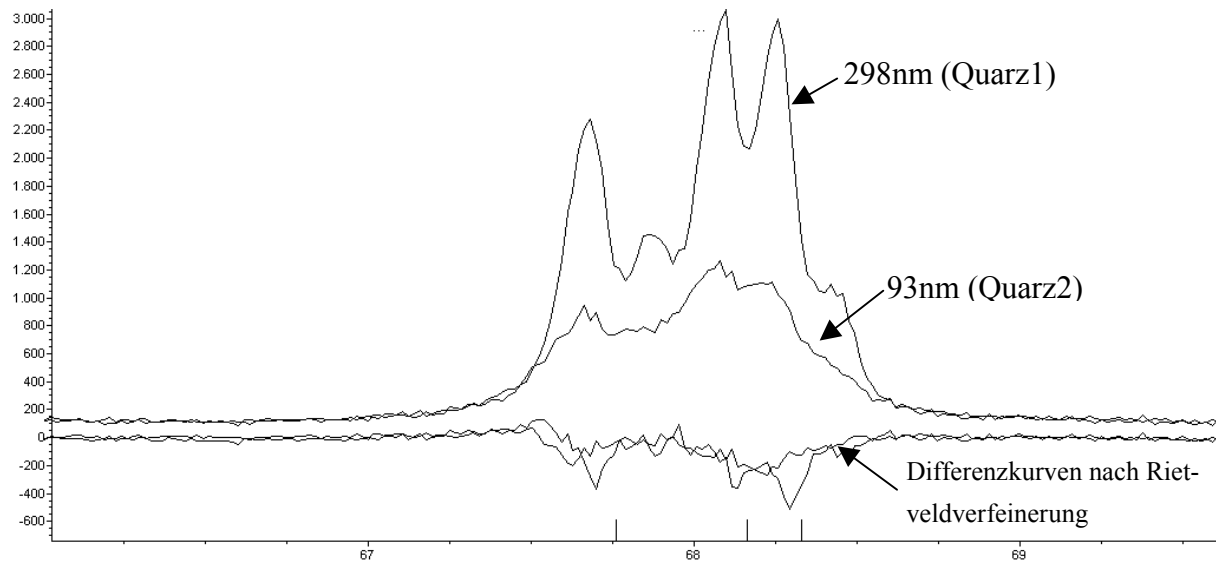


Bild 7.31: Röntgenbeugungssignale zweier Quarzproben mit unterschiedlicher Kristallitgröße

Die beiden Kurven (Detail aus Röntgenbeugungskurven zweier Gesteinsproben) zeigen, wie sich unterschiedliche Kristallitgrößen auf die Röntgenbeugungskurven auswirken. Die obere Kurve gehört zu einer Gesteinsprobe mit einer Kristallitgröße für Quarz von 289,8 nm und die untere Kurve zu einer Probe mit einer Quarzkristallitgröße von 93,0 nm. Speziell bei Gesteinsproben mit sehr unterschiedlichen Kristallitgrößen bot sich mit Hilfe dieser Kenntnis die Möglichkeit einer optischen Kontrolle der Röntgenbeugungskurven. Diese optischen Kontrollen und stichprobenartige Halbwertsbreitenbestimmung an ausgewählten Kurven bestätigten durchgängig, dass die berechneten Werte schlüssig sind. Bild 7.32 zeigt die Kristallitgrößen aller Quarzproben. Zum Vergleich wurde außerdem eine Bergkristallprobe auf ihre mikrostrukturellen Eigenschaften hin untersucht.

Dabei hat der Bergkristall wie erwartet die größte Kristallitgröße mit 400 nm. Im Bereich zwischen 300 nm und 360 nm liegen nur noch acht weitere Proben. Der größte Teil der Proben hat Kristallitgrößenwerte zwischen 150 nm und 250 nm. Ein starker Anstieg der Löslichkeit ist nach eigenen Untersuchungen erst ab einer Kristallitgröße von  $< 150$  nm zu erwarten. Inwieweit die Löslichkeit mit diesen teils nur geringen Unterschieden in den Kristallitgrößen korreliert werden kann wird in Kapitel 8 diskutiert.

Der Kurvenverlauf für alle RMS-strain-Werte der Stressquarzproben ist ähnlich dem der Kristallitgrößen (Bild 7.33). Auch hier sind es nur wenige Proben, die sich in ihren Strain-Werten

Werten deutlich unterscheiden. Dabei ist festzustellen, dass die Proben R7 und R3 mit den kleinsten Kristallitgrößen auch die höchsten Werte für RMS-strain und damit den höchsten Stressgrad aufweisen. Ganz so einfach ist der Zusammenhang bei allen weiteren Proben nicht, da kleine Kristallitgrößen und hoher Stressgrad sowie große Kristallitgrößen und geringer Stress nicht zwingend gemeinsam auftreten. Dennoch kann man feststellen, dass die Proben W14, W10, W13 und O10 mit den größten Kristallitgrößen Strain-Werte unter 1,5% (W14, W10) bzw. unter 1% (W13, O10) haben. Ein gewisser Zusammenhang ist auch bei den Proben W1, R13 und B15 zu sehen, die Kristallitgrößenwerte zwischen 270 nm und 310 nm haben und ebenfalls Strain-Werte von unter 1,5% (W1) bzw. unter 1% (B15, R13) zeigen. Der größte Teil der Proben hat Strain-Werte zwischen 0,7% und 1,0%. Ob und inwieweit ein Zusammenhang zwischen Löslichkeitsverhalten und RMS-Strain zu erkennen ist, wird in Kapitel 8 diskutiert. Für eine Beurteilung der Eigenschaften von Zuschlägen auf der Basis der Mikrostruktur müssen beide Parameter, Kristallitgröße und RMS-Strain miteinander in Bezug gesetzt werden. Wie der quantitative Zusammenhang aussieht, mit Hilfe dessen die Empfindlichkeit der Steine eingeschätzt werden soll, ist nur im Vergleich mit den Ergebnissen der Löslichkeitsuntersuchungen zu bestimmen. Speziell für Proben mit großen Kristallitgrößen und großen RMS-strain bzw. kleinen Kristallitgrößen und kleinen RMS-strain Werten, die ja gegenläufige Effekte haben, ist es wichtig einen schlüssigen, möglichst quantitativen Zusammenhang zu finden, der es ermöglicht beide zugänglichen Parameter zu einem Mikrostrukturparameter zusammenzufassen, der die Empfindlichkeit von Stressquarzvarianten in angemessener Weise beschreibt.

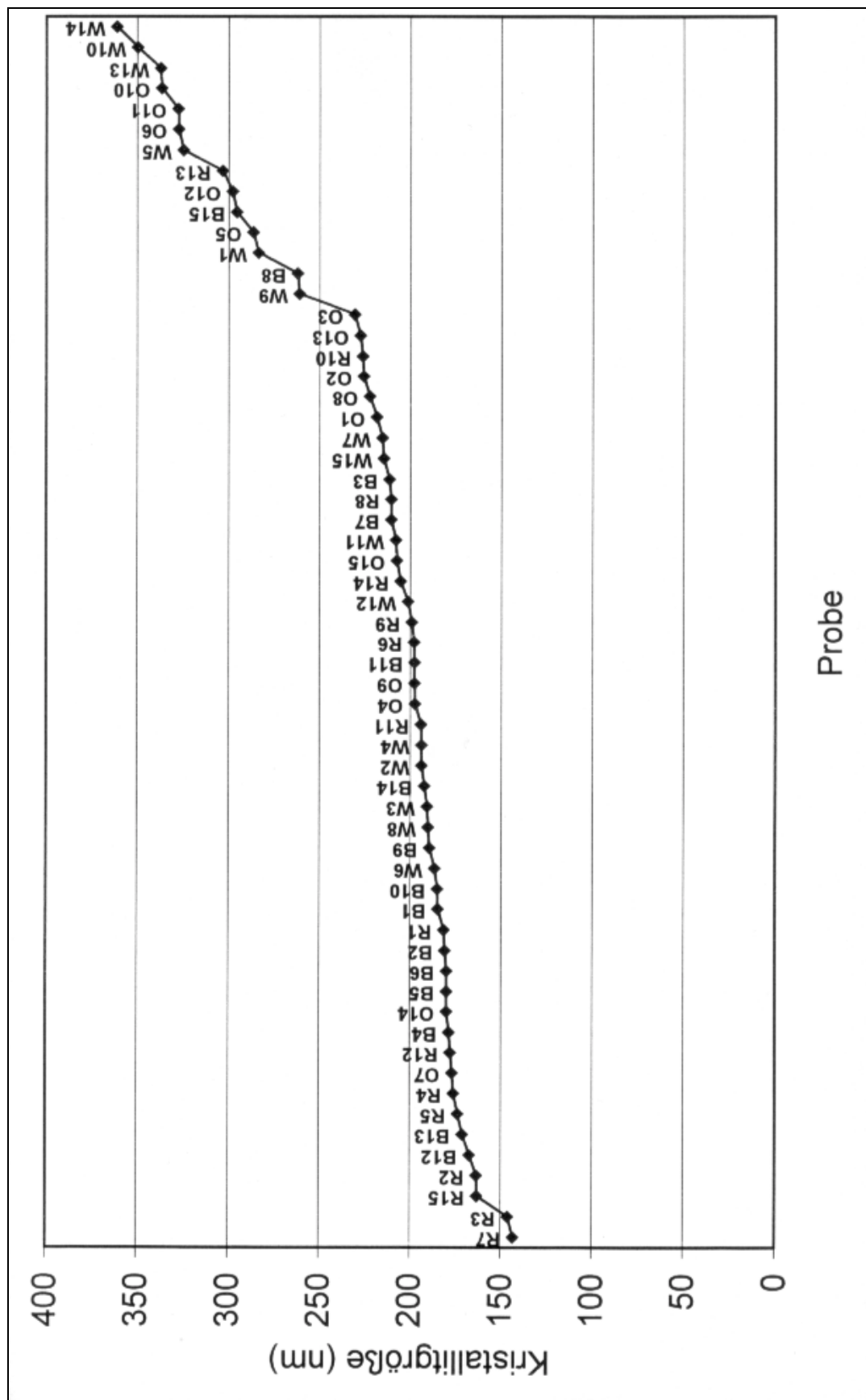


Bild 7.32: Aus Röntgenbeugungsdaten ermittelte Kristallitgrößen für alle Stressquarzproben

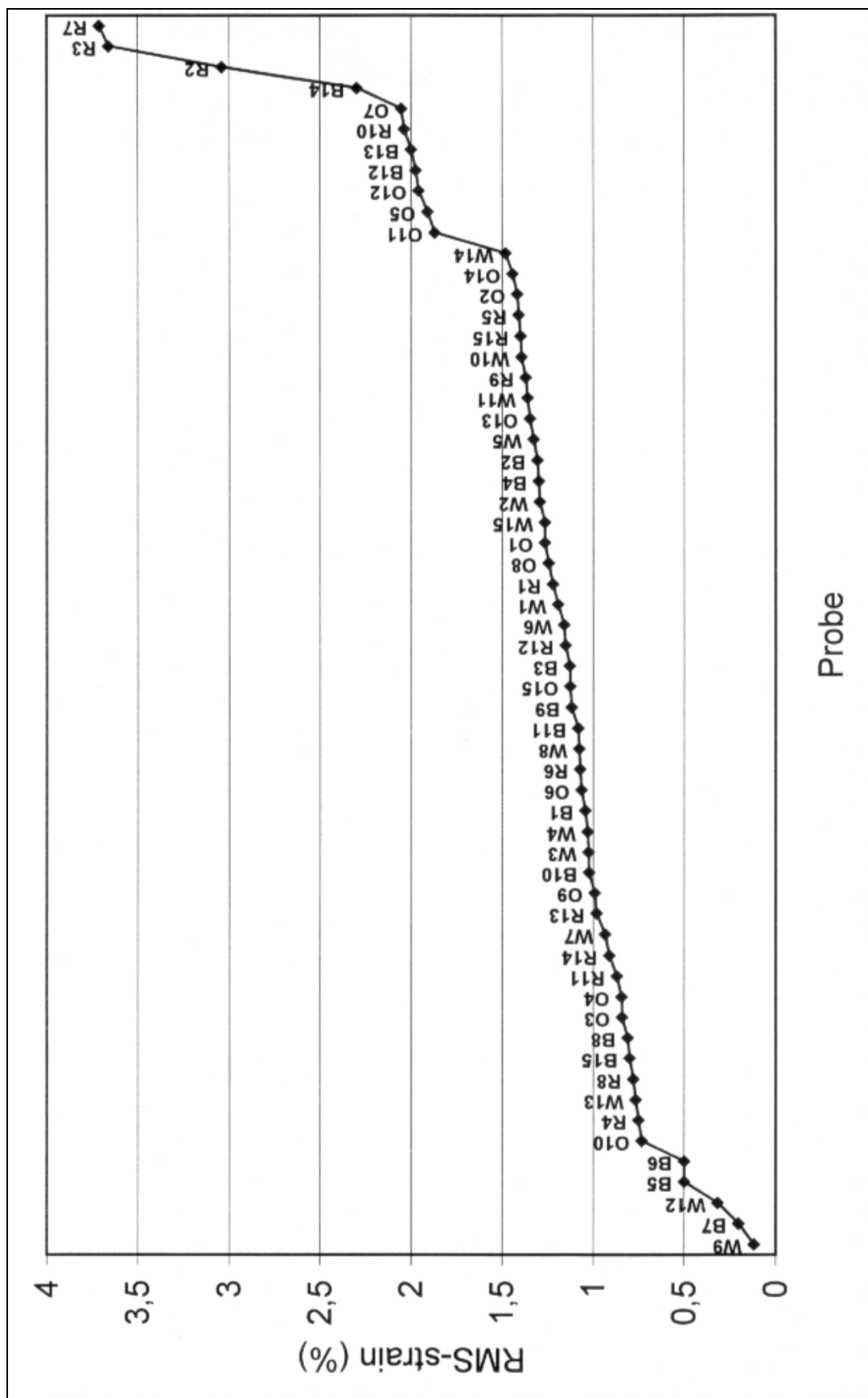


Bild 7.33: Aus Röntgenbeugungsdaten ermittelte RMS-strain Werte für alle Stressquarzproben

#### 7.4.4 Auswertung der Dünnschliffe

Aufgrund des Ergebnisses des in Abschnitt 5.2.3 erwähnten Ringversuchs [67] wird auf die Bestimmung der Auslöschungswinkel verzichtet und die Dünnschliffe werden für eine ausschließlich qualitative Bewertung der Gesteine verwendet. Außer der undulösen Auslöschung erhält man mit Hilfe der Dünnschliffe Informationen über das Vorhandensein von Adern, Feinquarznestern, Fremdmaterialien, Korngrößen (gemeint ist die Größe der unter dem Mikroskop sichtbaren Einzelkörner, was nicht mit der Kristallitgröße verwechselt werden darf), Textur und Bildung von Disken. Nach diesen Kriterien sind die Dünnschliffe ausgewertet worden. Die qualitative Begutachtung der Dünnschliffe ermöglichte es, eine Einteilung nach Abschnitt 5.2.4 in fünf verschiedene Kategorien zu treffen. Die Ergebnisse befinden sich im Anhang Tabelle 11.9 bis Tabelle 11.12. Allerdings ist die Einteilung in fünf Kategorien nicht immer einfach, da einige Dünnschliffe Charakteristiken zeigen, die verschiedenen Kategorien zugeordnet werden können. In diesen Fällen sind in den Tabellen zwei mögliche Kategorien angegeben, wobei diejenige, welche für die weiteren Vergleiche verwendet wird, jeweils unterstrichen ist.

Als Beispiel für die Einordnung in Kategorie 1 dient die in Kapitel 5.2.4 abgebildeten Dünnschliffaufnahme. Bei Probe B10 (Bild 7.34) ist die Zuordnung nicht mehr ganz eindeutig. Es sind deutlich mehr einzelne Körner zu sehen als bei Bild 5.13, dafür sind die Interferenzfarben klar und es gibt keine undulöse Auslöschung. In diesem Fall wurde trotz des Auftretens mehrerer Einzelkörner die Kategorie 1 gewählt.

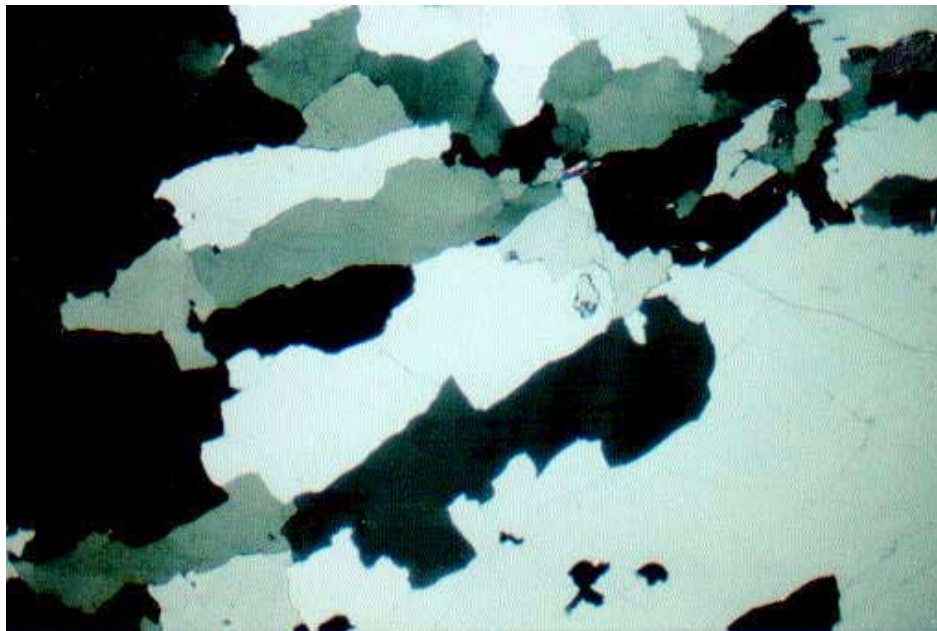


Bild 7.34: Dünnschliffaufnahme der Probe B10, 30x, Pol +, lange Bildkante 6,8mm. Kategorie 1



Die Dünnschliffe der Proben W4 (Bild 7.35) und O7 (Bild 7.36) lassen sich beide der Kategorie 2 (große Flächen mit undulöser Auslöschung) zuordnen und dennoch unterscheiden auch diese sich deutlich. Zwar sind bei beiden große Flächen mit undulöser Auslöschung zu erkennen, aber der Dünnschliff der Probe O7 zeigt außerdem Bereiche mit kleineren Körnern und etwas Feinquarz. Die Bereiche, die sich in W4 durch unterschiedliche Helligkeit differenzieren lassen sind kaum unterschiedlich orientiert, während bei O7 ein Bereich mit maximaler Helligkeit innerhalb des undulös auslöschenden Bereiches zu sehen ist und maximale Dunkelheit im zweiten großen Bereich. Das lässt auf deutlich unterschiedliche Orientierung der Bereiche (Körner) schließen.

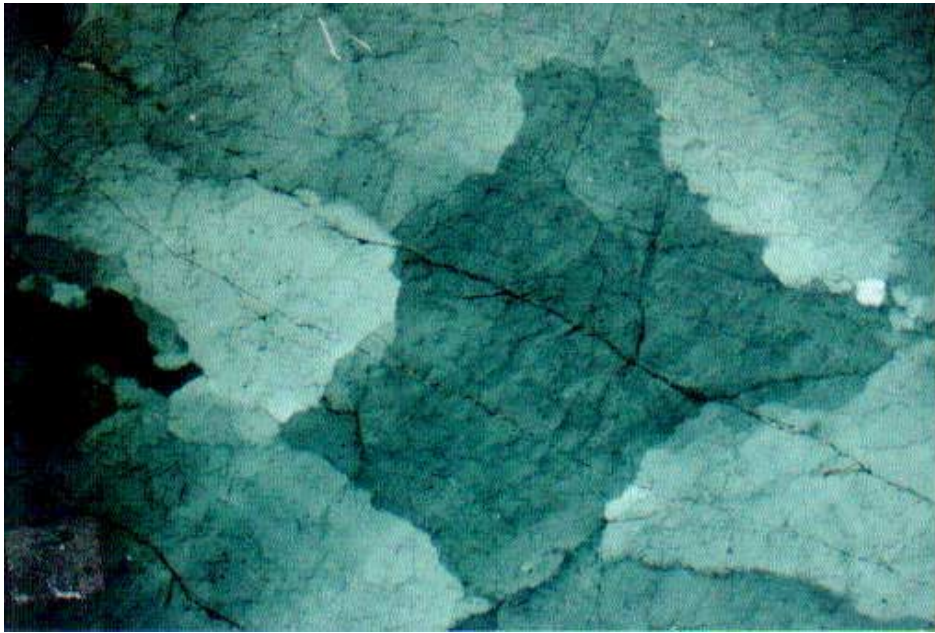


Bild 7.35: Dünnschliffaufnahme der Probe W4. 30x, Pol.+ Lange Bildkante 6,8mm. Kategorie 2

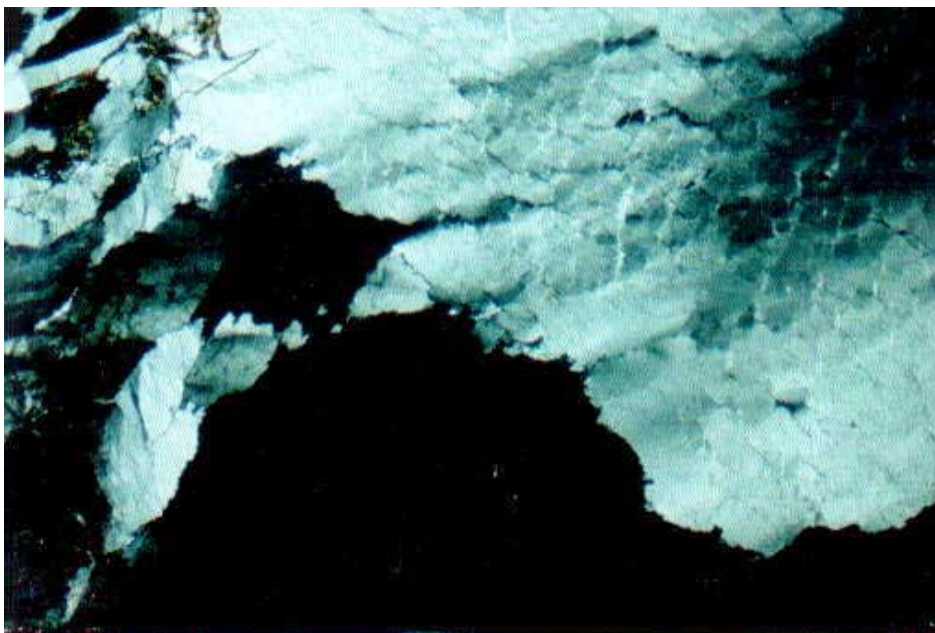
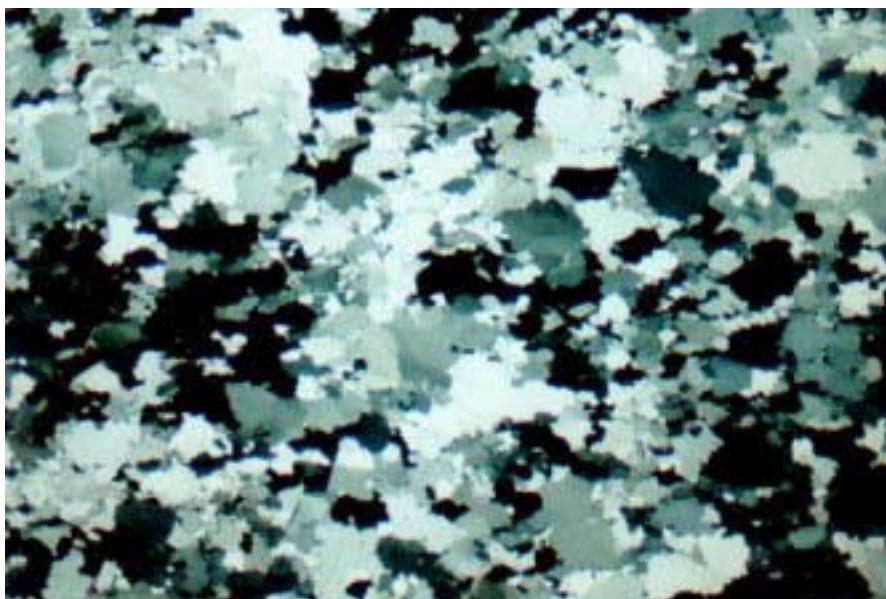


Bild 7.36: Dünnschliffaufnahme der Probe O7. 30x, Pol.+, lange Bildkante 6,8 mm. Kategorie 2

Die Proben B7 (Bild 7.37), R5 (Bild 7.38) und B9 (Bild 7.39) sind typische Vertreter der Kategorie 3. Sie zeigen alle suturierte Korngrenzen, unterscheiden sich aber in der Größe ihrer Einzelkörner, was nach Grattan-Bellew [34] Einfluss auf ihr Verhalten haben könnte (er beobachtete erhöhte Empfindlichkeit bei Quarzen mit Korndurchmessern  $< 100 \mu\text{m}$ ). Außerdem sind auch deutliche Unterschiede im Aussehen der Korngrenzen festzustellen. Während bei Probe B7 und R5 die Korngrenzen noch gut auszumachen sind, wirken sie bei Probe B9 ausgefranst. Teilweise ist nicht mehr zu unterscheiden, ob Unterschiede in der Helligkeit verschiedener Bereich auf unterschiedlich orientierte Körner oder auf undulöse Auslöschung zurückzuführen sind. Bei einer qualitativen Beurteilung kann man davon ausgehen, dass Probe B9 empfindlicher als die beiden anderen Proben sein dürfte.



*Bild 7.37: Dünnschliffaufnahme der Probe B7. Pol+ 30x lange Bildkante 6,8 mm. Kategorie 3*



*Bild 7.38: Dünnschliffaufnahme der Probe R5. Pol+ 30x lange Bildkante 6,8 mm. Kategorie 3*



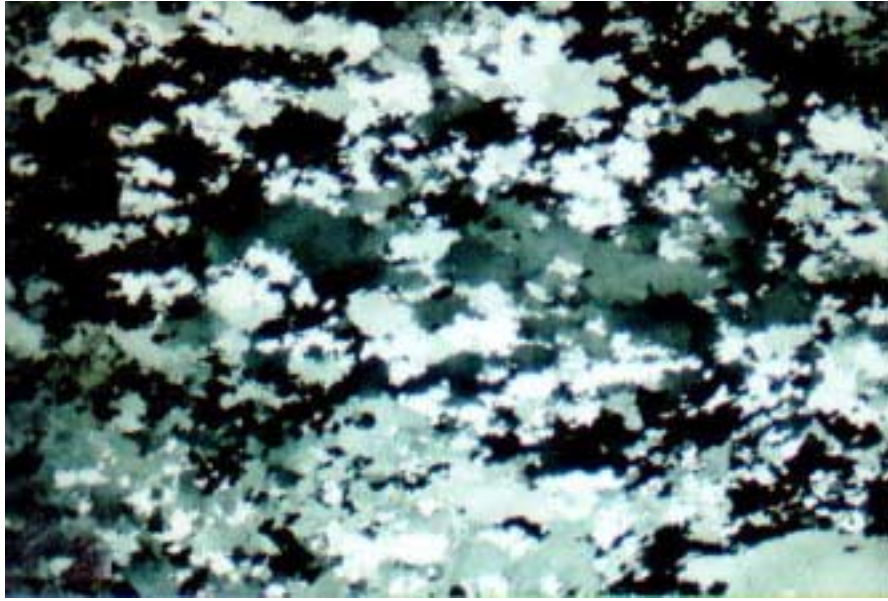


Bild 7.39: Dünnschliffaufnahme der Probe B9. Pol.+ 30x lange Bildkante 6,8 mm. Kategorie 3

Die Proben B12 (Bild 7.41) und O2 (Bild 7.40), die der Kategorie 4 zuzuordnen sind, unterscheiden sich in ihren Korngrößen. Außerdem ist bei der Dünnschliffaufnahme von O2 nicht nur eine Textur der Körner sondern auch eine Streifung innerhalb der Körner zu erkennen. Man könnte hier von einer Textur der undulösen Auslöschung innerhalb der Körner sprechen. Das ist bei Probe B12 nicht zu beobachten. Die undulöse Auslöschung zeigt bei dieser Probe keine bestimmte Orientierung.

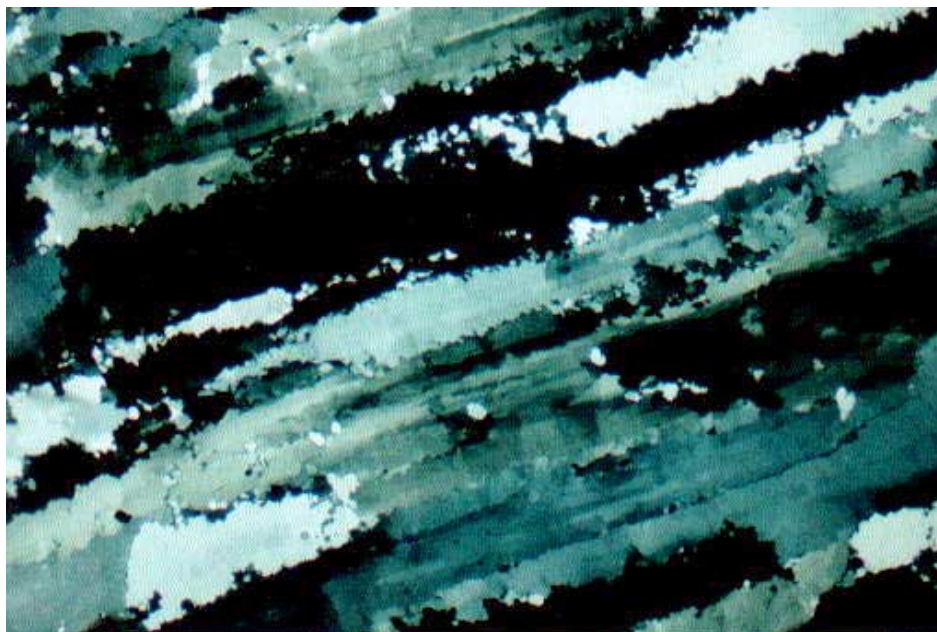
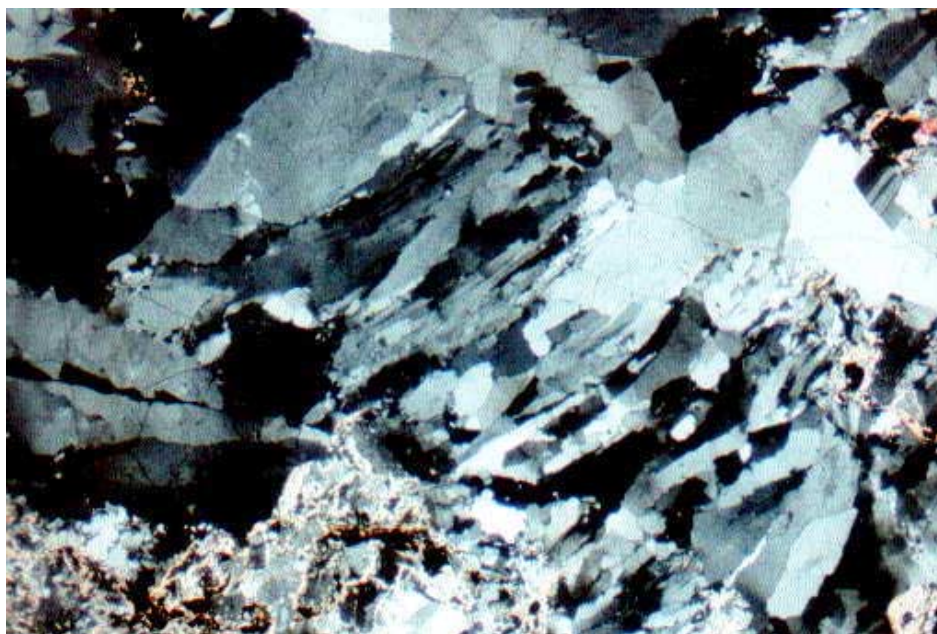


Bild 7.40: Dünnschliffaufnahme der Probe O2. Pol.+ 30x lange Bildkante 6,8 mm. Kategorie 4



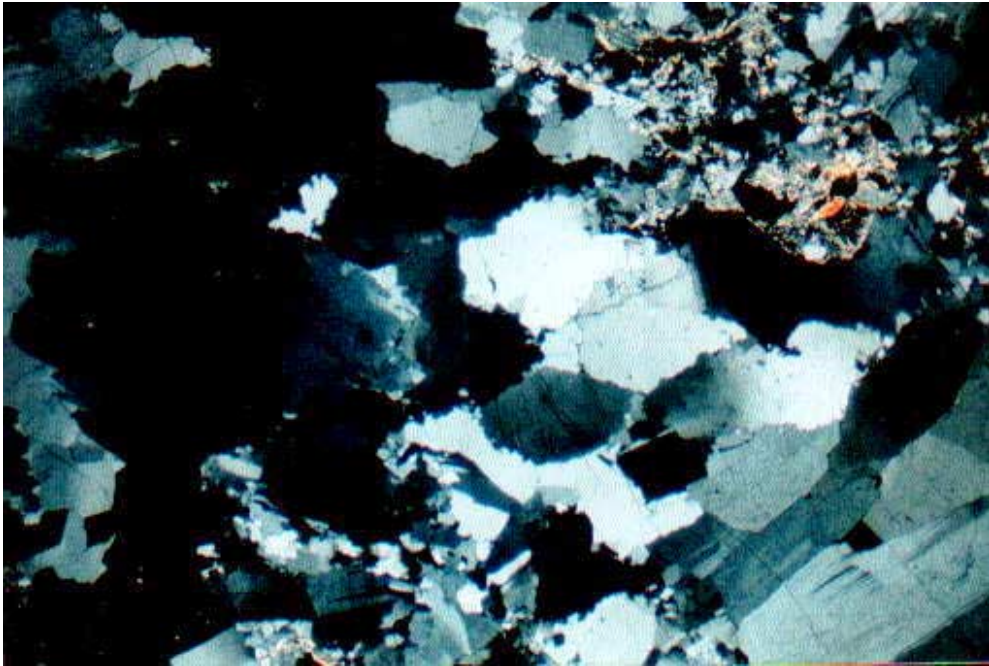
*Bild 7.41: Dünnschliffaufnahme der Probe B12. Pol.+ 30x lange Bildkante 6,8 mm. Kategorie 4*

Ein Beispiel für eine schwierig einzuordnende Probe ist R4 (Bild 7.42 Bild 7.43). Bei dieser zeigt die Dünnschliffaufnahme eine Reihe verschiedene Charakteristiken, je nachdem welchen Bereich der Aufnahme man untersucht. So hat man zum einen texturierte Bereiche wie auch Körner ohne Textur und mit suturierten Korngrenzen. Außerdem sind Bereiche mit Feinquarz zu erkennen. Die Einordnung müsste hier zwischen Kategorie 4 und 5 liegen.



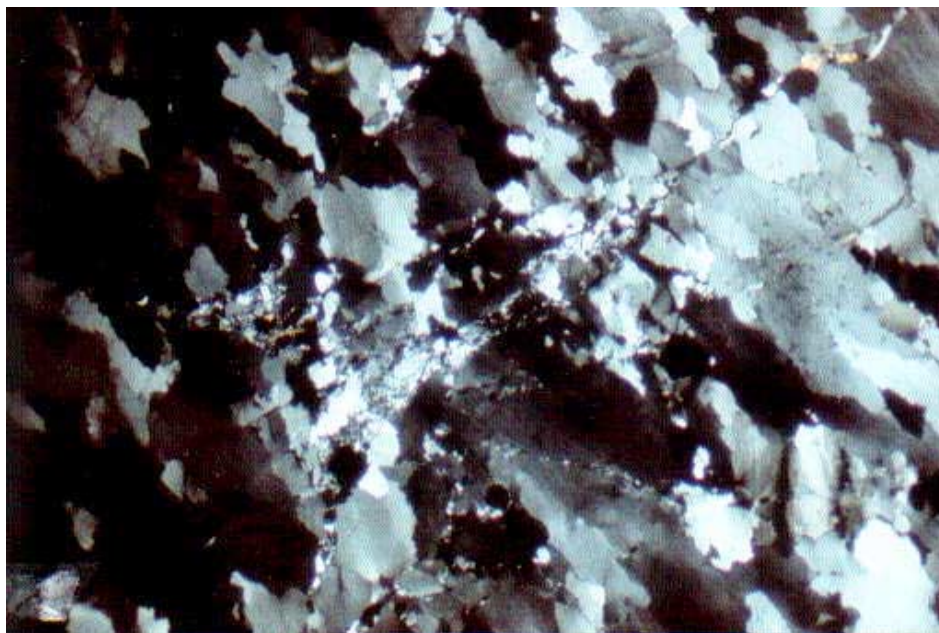
*Bild 7.42: Dünnschliffaufnahme (1) der Probe R4. Pol.+ 30x lange Bildseite 6,8 mm. Kategorie 4-5*





*Bild 7.43: Dünnschliffaufnahme (2) der Probe R4. Pol.+ 30x lange Bildseite 6,8 mm*

Die Proben R2 (Bild 7.44) und R7 (Bild 7.45) wurden trotz ihres unterschiedlichen Erscheinungsbildes in die Kategorie 5 eingeordnet. Obwohl R2 auch Bedingungen für Kategorie 3 erfüllt, wurde wegen der starken undulösen Auslöschung und des Vorhandenseins von Mikroquarznestern sowie Feinquarz in den Kornzwischenräumen die Zuordnung zu 5 getroffen. R7 zeigt weniger suturierte Korngrenzen und weniger ausgeprägte undulöse Auslöschung, dafür aber große Mengen an Feinquarz, was ebenfalls zu einer Einordnung in Kategorie 5 führte.



*Bild 7.44: Dünnschliffaufnahme der Probe R2. Pol.+ 30x lange Bildkante 6,8 mm. Kategorie 5*

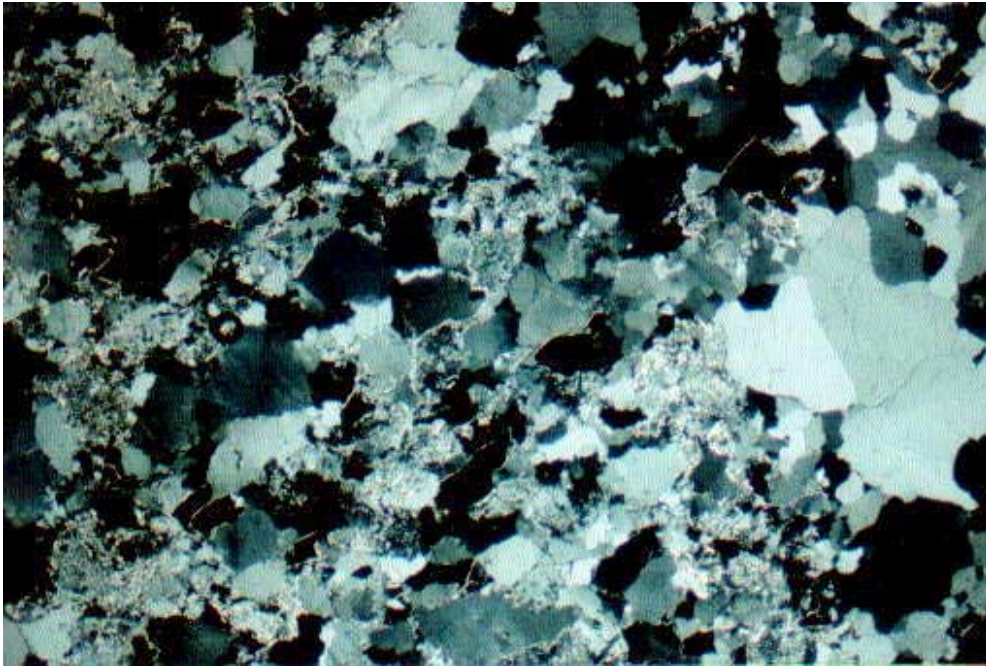


Bild 7.45: Dünnschliffaufnahme der Probe R7. Pol.+ 30x lange Bildkante 6,8 mm. Kategorie 5

#### **7.4.5 Vergleich der Einordnung der Proben nach der Beurteilung der Dünnschliffe mit den Mikrostrukturergebnissen aus der Röntgenbeugungsanalyse**

Um einen Überblick zu erhalten, inwieweit die Beurteilung der Dünnschliffe mit den für die Mikrostruktur ermittelten Werten aus Röntgenbeugungsdaten übereinstimmt, wurden diese miteinander in Relation gesetzt

Bild 7.46 zeigt den Zusammenhang zwischen der Einordnung, die anhand der Dünnschliffe getroffen wurde und den RMS-Strain Werten für die entsprechenden Proben. Trotz der großen Streuung ist eine gewisse Tendenz zu erkennen. Die Proben der Kategorie 5 haben, bis auf eine Ausnahme, die höchsten Strain-Werte. Interessant ist, dass zur Kategorie 3 wesentlich mehr Proben zuzuordnen sind als zu allen anderen. Bei der Zuordnung zu Kategorie 1 ist zu beachten, dass es sich bei allen untersuchten Quarz-Proben um Stressquarze handelt. Dadurch sind nur wenige dieser Kategorie zuzuordnen und die Zuordnung ist teilweise nicht ganz eindeutig (siehe Anhang Tabelle 11.9 bis Tabelle 11.12).

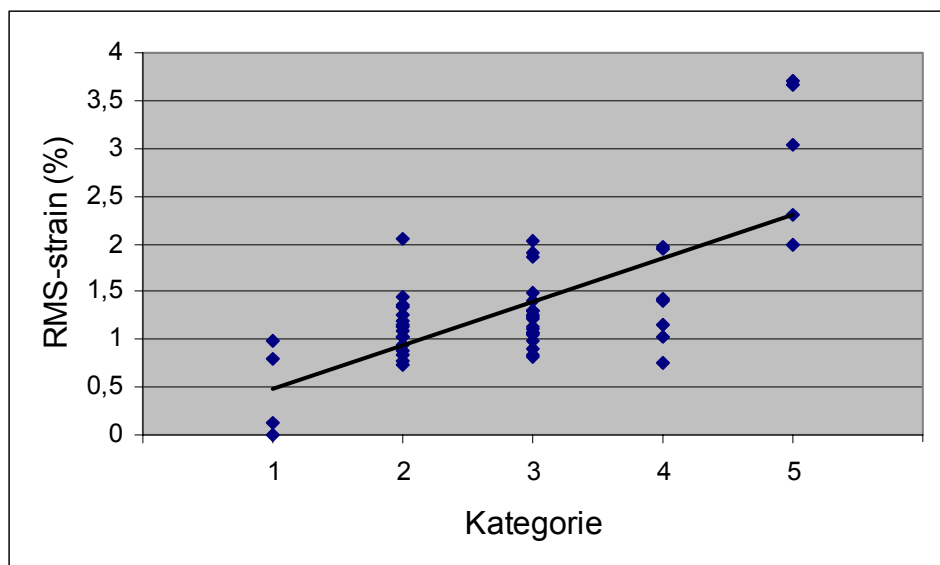


Bild 7.46: Vergleich der aus den Dünnschliffen bestimmten Kategorien mit RMS-Strain für alle Quarzproben

Eindeutiger wird der Zusammenhang, wenn man anstelle der Einzelergebnisse die Durchschnittswerte für RMS-Strain je Kategorie betrachtet. Für Kategorie 1 sind die Strain-Werte am geringsten, während sie mit zunehmender Kategorie steigen. Da wie oben geschildert die Zuordnung von Stressquarz zu Kategorie 1 nur bedingt möglich ist, wurde für diese Kurve das Ergebnis des untersuchten Bergkristalls (RMS-Strain = 0) hinzugenommen. Die Unterschiede zwischen Kategorie 2, 3 und 4 sind nicht erheblich, was daran liegt, dass Strain (im Dünnschliff als undulöse Auslöschung sichtbar) nicht das einzige Einteilungskriterium ist und dadurch eine relativ weite Streuung zustande kommt.

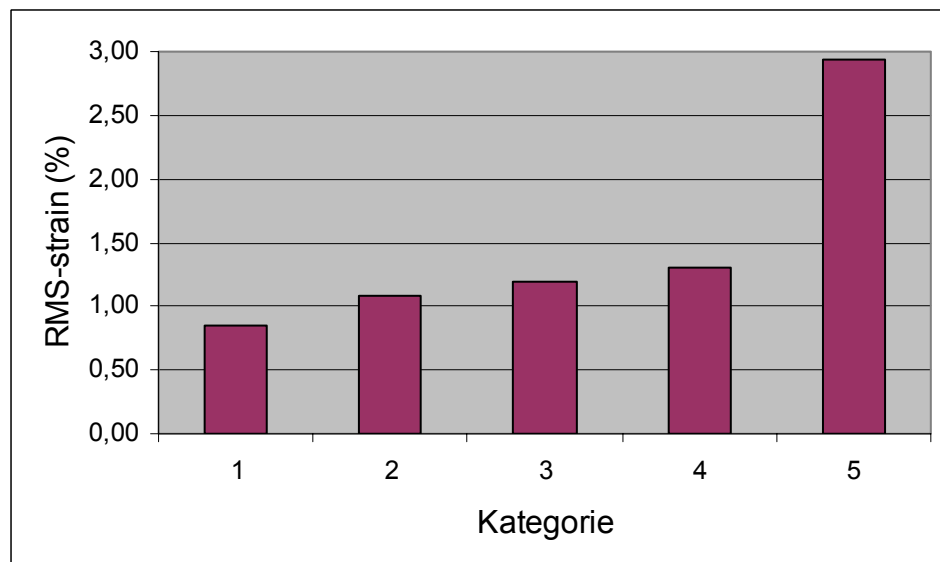


Bild 7.47: Zusammenhang zwischen Kategorie und durchschnittlichem RMS-Strain für alle Stressquarzproben

Der Zusammenhang zwischen Kategorie und Kristallitgröße ist in Bild 7.48 zu sehen. Auch hier ist eine erhebliche Streuung der Ergebnisse zu beobachten.

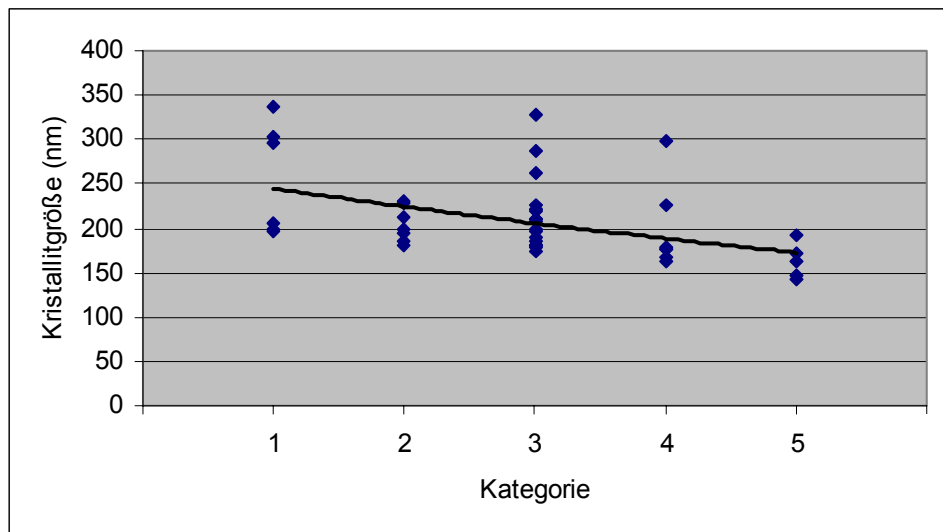


Bild 7.48: Vergleich der aus den Dünnschliffen ermittelten Kategorien mit den Kristallitgrößenwerten für alle Quarzproben

Deshalb wurde ebenfalls ein Vergleich der Kategorien mit den durchschnittlichen Kristallitgrößen angestellt (Bild 7.49). Auch hier wurde bei Kategorie 1 das Ergebnis der Bergkristallprobe (400 nm) dazugenommen. Wie erwartet zeigen die Proben der Kategorie 1 im Durchschnitt die größten Kristallitgrößen. Diese nehmen mit zunehmender Kategorie dann ab. Obwohl es nicht möglich ist, anhand von Dünnschliffen Kristallitgrößen zu ermitteln, besteht ein klarer Zusammenhang zwischen der Einschätzung der Beanspruchung von Quarz anhand von Dünnschliffen und den Ergebnissen von mikrostrukturellen Untersuchungen mittels Röntgenbeugung.

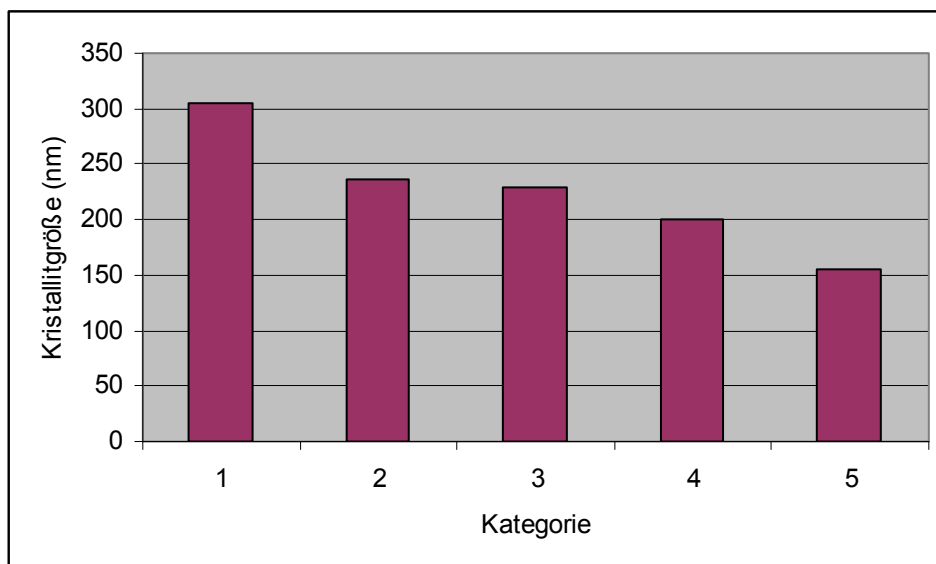


Bild 7.49: Zusammenhang zwischen Kategorie und durchschnittlicher Kristallitgröße aller Stressquarzproben



#### 7.4.6 Auswertung der Untersuchungen der Gesteinskörner am Lichtmikroskop

Aus den Untersuchungen am Lichtmikroskop sind einige wichtige Informationen zu erhalten. Da von jeder Probe vor Versuchsbeginn eine Photographie gemacht wurde, war es zum Ende des Versuchszeitraumes möglich, Veränderungen, welche sich durch den Einfluss der basischen Lösungen ergeben haben, zu erkennen. Dabei wird besonderer Wert darauf gelegt festzustellen, welche Bereiche am Stein geschädigt bzw. angelöst wurden. Wie erwartet kommt es zu einer Anlösung an den Grenzen der Körner, aus denen die Stressquarze zusammengesetzt sind, so dass man bei einigen Proben eine deutliche mosaikartige Musterung erkennen kann (Probe R12/2, Bild 7.50).

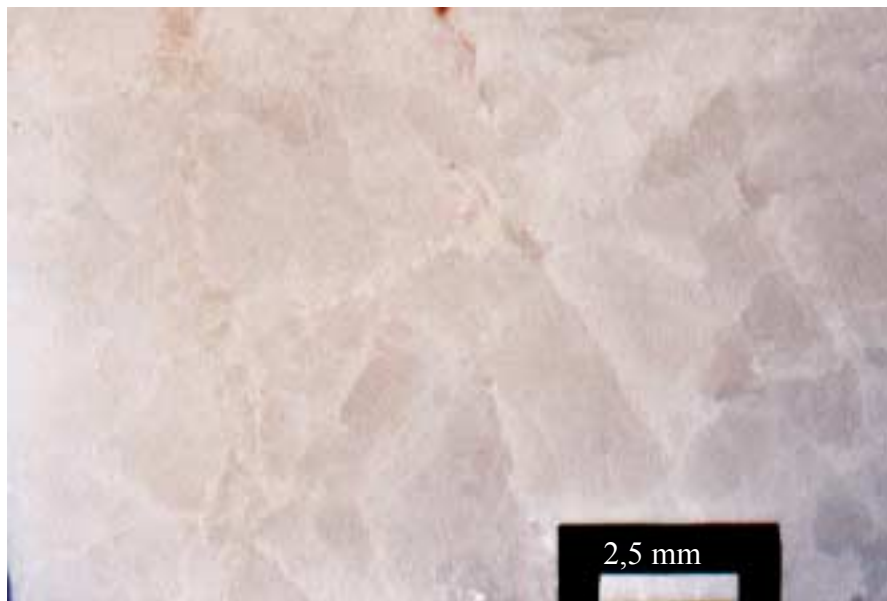
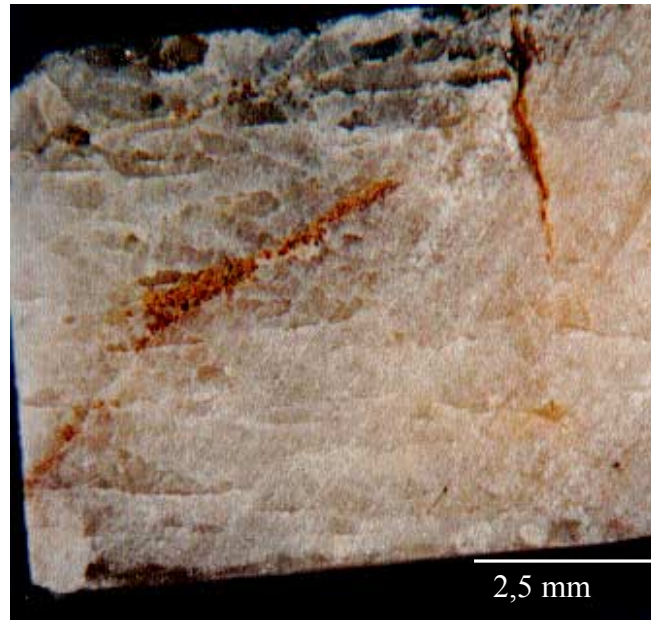


Bild 7.50: Detailaufnahme der Probe R12 nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung mit pH 13,3

Weiterhin wurden schon vorhandene Adern oder Risse durch die Lagerung in basischer Lösung verbreitert bzw. verstärkt. Eine Mikroskopaufnahme mit 10-facher Vergrößerung der Probe R2/1 (Bild 7.51) zeigt Anlösungserscheinungen an den vorhandenen Adern, wie auch an den Korngrenzen. Alle anderen Bereiche der Oberfläche scheinen weitestgehend unverändert. Die Sägespuren, die sich über die Oberfläche ziehen, sind auch nach einer Lagerungsdauer von 2 Jahren in KOH-Lösung mit pH 14 erhalten geblieben.

Ähnlich sieht es bei Probe R10/2 (Bild 7.52) aus. Die Nester mit Feldspat und vorher schon vorhandene Löcher sind weiter angelöst. In der Mitte des Steines sind schwach angelöste Korngrenzen zu sehen. Ansonsten sind auch hier die Sägespuren noch schwach zu erkennen. Insgesamt bekommt man hier schon Hinweise darauf, dass das Vorhandensein von Materialien außer Quarz (z.B. Feldspat, Glimmer) neben der Mikrostruktur des Quarzes einen erheblichen Einfluss auf die Empfindlichkeit (Löslichkeit) der untersuchten Proben hat. Daher geben die mikroskopischen Untersuchungen die Möglichkeit, das Verhalten der Proben gegebenenfalls nicht nur mit der Mikrostruktur sondern auch mit dem Vorhandensein von Feldspat oder Glimmer (wobei Feldspat anscheinend den deutlich größeren Einfluss hat) zu

erklären. Quantitative Aussagen zu diesen Einflüssen sind auf der Basis der vorliegenden Untersuchungen allerdings nicht möglich.



*Bild 7.51: Mikroskopaufnahme der Probe R2/1 nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung mit pH 14*



*Bild 7.52: Mikroskopaufnahme der Probe R10/2 nach zwei Jahren Lagerung in KOH-Lösung mit pH 13,3*

Für die Beurteilung des Lösungsverhaltens bei verschiedenen pH-Werten bietet die Mikroskopie und das photographische Festhalten der Ausgangsmaterialien einen weiteren großen Vorteil. Bei einigen Gesteinen entstand der Eindruck, dass wider Erwarten die Empfindlichkeit gegenüber der Lösung mit pH 13,3 größer sei als gegenüber Lösung mit pH 14. Bei all diesen Proben ließ sich mit Hilfe der Photos und der weiteren mikroskopischen Untersuchun-



gen belegen, dass, obwohl die entsprechenden Proben von einem Stein stammen, die Unterschiede in der Zusammensetzung und Struktur doch deutlich sind. Im Detail wird darauf bei der Gesamtauswertung in Kapitel 8 eingegangen.

Eine besonders interessante Beobachtung konnte bei Probe W8/1 gemacht werden, die mit keiner der anderen Untersuchungsmethoden möglich gewesen wäre. Diese Stressquarzprobe enthält außer Stressquarz einen großen Bereich mit durchscheinendem Sekundärquarz in Bergkristallqualität. An der Grenze zwischen dem primären Stressquarz und dem Sekundärquarz kam es zu einer Rissbildung und am Übergang zwischen beiden Quarzvariationen, der sich an der Kante der Probe befindet, kam es zu einer Aufwerfung und leichten Ablösung des Sekundärquarzes.



Bild 7.53: Probe W8/1 nach zwei Jahren Lagerung in KOH-Lösung mit pH 14. Mikroskopaufnahme 10x



Bild 7.54: Detailaufnahme der Probe W8/1

Interessanterweise kam es bei dieser Probe als einziger zu einer Massenzunahme während des Versuchszeitraumes. Eine Ursache dafür könnte sein, dass eine Auflösung von  $\text{SiO}_2$  aus dem Stressquarz sofort zu einer Übersättigung der Lösung gegenüber dem besser kristallisierten Sekundärquarz und damit zu einer Anlagerung von  $\text{SiO}_2$  an der Grenze zum Sekundärquarz führt. Außerdem ist eine Gelbildung im Grenzbereich zwischen den beiden Quarzmodifikationen wahrscheinlich und würde auch die Rissbildung erklären.

Eine Beschreibung aller Mikroskopaufnahmen befindet sich im Anhang Tabelle 11.13 bis Tabelle 11.16. Auf Besonderheiten, die mit Hilfe dieser Aufnahmen erklärt werden können wird bei den weiteren Auswertungen des Verhaltens der Probe eingegangen.

## 7.5 $\text{SiO}_2$ -haltige Gesteinsproben außer Stressquarz

### 7.5.1 Löslichkeit

Die Lösungsvorgänge erfolgen sehr langsam, so dass bei einigen der Proben die Lösungsreaktion noch nicht abgeschlossen ist. Darauf wird bei der Betrachtung der einzelnen Proben noch im Detail eingegangen. Wie zu erwarten, waren die Massenverluste bei  $\text{pH} = 14$  in der Regel bei gleichen Gesteinen immer größer als bei  $\text{pH} = 13,3$ . Im Vergleich zu den Stressquarzen zeigen fast alle anderen Gesteinsproben eine höhere Löslichkeit, die bei maximal 2,5 Massenprozent liegt, während der maximale Massenverlust der Stressquarze bei  $< 0,8 \%$ , der durchschnittliche Massenverlust bei nur  $0,16 \%$  liegt. Bild 7.55 zeigt die Massenverluste aller  $\text{SiO}_2$ -haltigen Gesteinsproben, die keine Stressquarze sind, sowie den Durchschnittswert aller Massenverluste der 60 Stressquarzproben.

Innerhalb einer Gesteinsart sind die Löslichkeiten sehr unterschiedlich, was auf unterschiedliche mikrostrukturelle Eigenschaften der mineralischen Phasen –insbesondere des Quarz– sowie auf Unterschiede in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Zusammensetzung zurückzuführen ist. Besonders deutlich ist das bei den Kieselkalken zu sehen, von denen zwei Proben kaum Massenverlust zeigen, eine Probe bezüglich ihres Massenverlustes im mittleren Bereich liegt und drei weitere die höchsten Massenverluste von allen untersuchten Proben haben. Ähnliche Unterschiede zeigen Kieseliefer, Grauwacke und Porphy, wobei hier die Unterschiede nicht ganz so groß sind. Die drei Quarzitproben unterscheiden sich im Massenverlust kaum, was (wie in Kapitel 8 näher erläutert wird) an ihren sehr ähnlichen mikrostrukturellen Eigenschaften liegt.

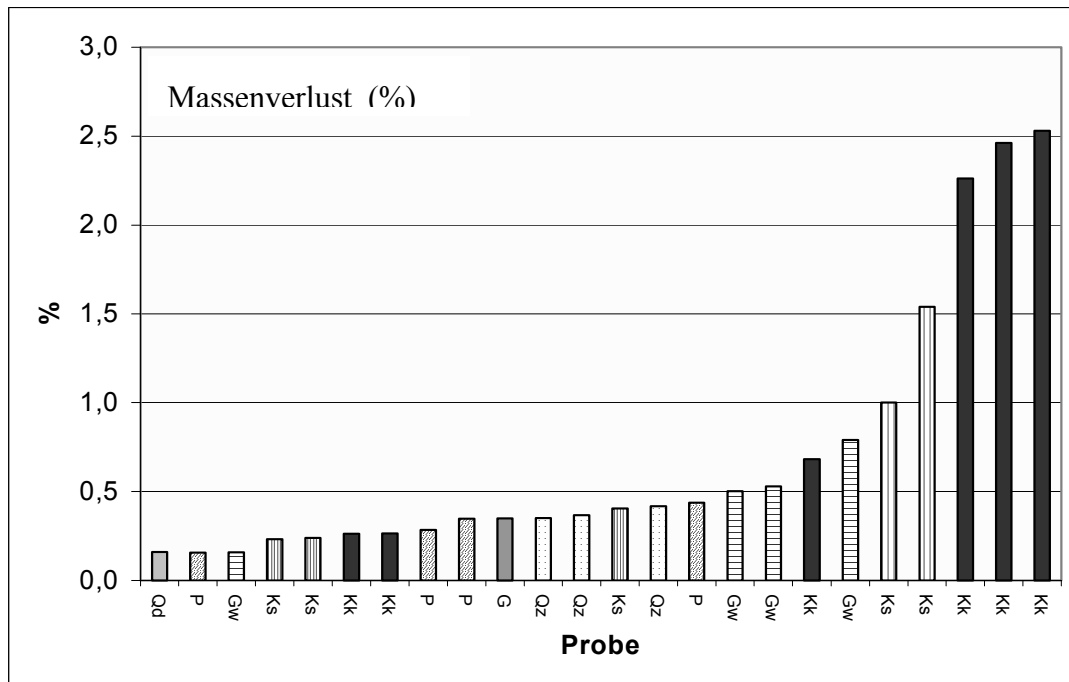


Bild 7.55: Massenverlust unterschiedlicher Gesteinsproben nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung (pH 14) bei 20°C. Gw: Grauwacke; Kk: Kieselkalk; P: Porphy; Ks: Kieselschiefer; Qz: Quarzit; G:Granit; Qd: Durchschnitt aus 60 Stressquarzproben

### 7.5.2 Si-Gehalt der Lösungen

Da bei einem Teil der Proben als mineralischer Bestandteil auch Feldspäte oder Glimmer vorhanden sind, besteht die Möglichkeit, dass der gesamte Si-Gehalt, der bestimmt wurde nicht nur vom untersuchten Quarz sondern auch aus Aluminosilikaten stammt. Der Gehalt an Aluminium in diesen Lösungen wurde nicht untersucht, so dass eine Aussage darüber, inwieweit die Aluminosilikate an der Gesamtlöslichkeit beteiligt sind, hier nicht getroffen werden kann. Die Untersuchungsergebnisse befinden sich im Anhang Tabelle 11.17.

### 7.5.3 Phasenbestand und mikrostrukturelle Eigenschaften

Für eine bessere Übersicht werden die Ergebnisse nach Gesteinsarten sortiert aufgelistet.

#### - Kieselkalk

Die Kristallitgrößen werden für Quarz und Calcit angegeben, RMS-Strain-Werte nur für Quarz, da es im Zuge dieser Arbeit nicht möglich war grundlegende Untersuchungen zu Strain bei Calcit durchzuführen und damit eine Aussage und eindeutige Interpretation dieser Werte zu liefern. Die Proben enthalten zwischen 63% und 93% SiO<sub>2</sub> mit deutlich unterschiedlichen Kristallitgrößen und RMS-Strain-Werten. Was die weitere Auswertung erleichtert, ist der Umstand, dass die Unterschiede zwischen den mikrostrukturellen Parametern der Proben (im Gegensatz zu den Stressquarzproben) sehr groß sind. Außerdem zeigen beide im Kieselkalk vorhandenen Minerale (Quarz,

Calcit) ähnlich Eigenschaften, d.h. bei großen Kristallitgrößen für Quarz sind auch große Kristallitgrößen für Calcit zu finden und umgekehrt. Das lässt eine Einschätzung des kristallinen Zustandes zu, der für die ganzen Probe gilt. Wie der Zusammenhang zwischen diesen mikrostrukturellen Eigenschaften sowie der Zusammensetzung der Steine mit ihrer Empfindlichkeit gegenüber basischer Lösung zusammenhängt, wird in Kapitel 8 diskutiert.

Tabelle 7.2: Quantitative Analyse, Kristallitgrößen und RMS-strain der Kieselkalke

Kieselkalk					
Probe	Quarz (%)	Calcit (%)	cry. Quarz (nm)	RMS Quarz (%)	cry. Calcit (nm)
P17	92,9	7,1	286	1,1	143,3
P18	72,8	27,2	99	4,8	37,9
P19	69,6	30,5	220	1,3	138,1
P20	63,2	36,8	127	3,8	36,8
P21	98,7	1,4	164	1,5	33,9
P25	80	20,1	114	3,2	32,2

- Grauwacke

Die Kristallitgrößen werden nur für Quarz angegeben. Die Bestimmung des RMS-Strain war wegen starker Signalüberlagerung und Korrelationsproblemen bei der Berechnung nicht möglich. Mineralische Bestandteile, die zwar mutmaßlich vorhanden, aber nicht eindeutig nachweisbar waren, sind mit einem Fragezeichen versehen. Der Quarzgehalt der Proben liegt zwischen 39% und 63% weshalb alleine aus den Unterschieden in der Zusammensetzung auf Unterschiede im Verhalten geschlossen werden kann. Alle Proben enthalten zwischen 10% und 27% Muskovit, zwischen 4% und 8% Clinochlor sowie Spuren von Orthoklas und Biotit. Die Kristallitgrößen des Quarz liegen zwischen 332 nm und 160 nm. Auch hier ist aufgrund der Unterschiede in den Kristallitgrößen unterschiedliches Lösungsverhalten zu erwarten.

Tabelle 7.3: Quantitative Analyse und Quarz-Kristallitgrößen der Grauwacken

Grauwacke							
Probe	Quarz (%)	cry. Quarz (nm)	Albit (%)	Orthoklas (%)	Biotit (%)	Clinochlor (%)	Muskovit (%)
P3	62,8	333	18,3	?	?	8,0	10,9
P4	44,3	160	38,8	?	?	6,5	10,5
P15	55,7	219	26,5	?	?	4,4	13,4
P16	39,0	174	27,8	?	?	5,7	27,4

- Porphyry

Kristallitgrößen und RMS-Strain wurden für Quarz bestimmt. Die Kristallitgrößen des Quarz sind sehr ähnlich. Wenn man berücksichtigt, dass alleine der Fehler, der durch Messtechnik und Probenpräparation zu erwarten ist bei 10 nm liegt, sind die Proben P27 und P26 in ihrer Kristallitgröße als gleich einzuschätzen. Was hier sicherlich größere Auswirkung haben dürfte, sind die RMS-Strain-Werte und gegebenenfalls die quantitative Zusammensetzung. Beachtenswert ist dabei, dass die Probe mit der größten Kristallitgröße (P2) den größten Strain-Wert und die Probe mit der kleinsten Kristallitgröße (P26) den kleinsten Strain-Wert aufweist. Eine Einschätzung des Verhaltens ist also nur möglich, wenn es gelingt beide Mikrostrukturwerte in geeigneter Weise zu verknüpfen, um einen Mikrostrukturfaktor zu erhalten, der möglichst quantitativ beide Eigenschaften berücksichtigt. Darauf wird im Detail in Abschnitt 8.1.5 eingegangen.

Tabelle 7.4: Quantitative Zusammensetzung und Quarz-Kristallitgrößen der Porphyryproben

Porphyry									
Probe	Quarz (%)	Quarz cry. (nm)	Quarz RMS (%)	Hämatit (%)	Albit (%)	Biotit (%)	Sanidin (%)	Anorthit (%)	Orthoklas (%)
P2	31,2	262	2,5	2,4	-	-	29,6	-	36,7
P10	35,8	228	1,8	2	30,8	-	-	-	31,5
P27	26,3	202	1,1	-	3,1	3,8	35,4	31,5	-
P26	39,3	198	0,1	-	13,3	3,0	30,7	13,6	-

### - Granit

Es wurde nur eine Granitprobe untersucht, bei der es allerdings gelang, für alle mineralischen Phasen Kristallitgrößen zu bestimmen. Grund dafür war, dass die einzelnen Phasen gut ausgebildet sind und keine Vorzugsorientierungsprobleme auftraten. Die hohen Kristallitgrößenwerte für Quarz sowie die relativ hohen Kristallitgrößenwerte für alle weiteren Phasen lassen darauf schließen, dass die Granitprobe weitestgehend unempfindlich gegenüber basischer Lösung sein dürfte. Interessant wären weitere Untersuchungen an Granitproben mit unterschiedlich gut kristallisierten mineralischen Phasen, da auch mit Granit schon vereinzelt AKR-Schadensfälle aufgetreten sind. Im Rahmen dieser Arbeit waren weitere Untersuchungen an Granit nicht möglich.

Tabelle 7.5: Quantitative Analyse und Kristallitgrößen aller mineralischen Phasen der Granitprobe

Granit (P1)					
	Quarz	Orthoklas	Biotit	Anorthit	Albit
%	29,5	30,3	4,4	7,4	28,4
cry. (nm)	355	94	226	123	126

### - Kieseliefer

Der Quarzgehalt lag bei allen Kieselieferproben bei nahezu 100%.

Kristallitgröße und RMS-Strain wurde bestimmt. Die Kristallitgrößen für SiO<sub>2</sub> liegen zwischen 277 nm und 163 nm was auf Unterschiede im Lösungsverhalten schließen lässt. Auch hier sind gegenläufige Ergebnisse bei Kristallitgrößen und RMS-Strain-Untersuchungen zu beobachten. So hat die Probe P11 mit der Kristallitgröße von 277nm (unempfindlich) gleichzeitig einen RMS-Strain-Wert von ca. 1,6% (empfindlich). Eine Abschätzung der Empfindlichkeit wäre deshalb nur mit Hilfe eines Mikrostrukturfaktors möglich, der beide Werte berücksichtigt.

Tabelle 7.6: Kristallitgrößen und RMS-Strain für Quarz der Kieselieferproben

Kieseliefer		
Probe	Quarz cry. (nm)	Quarz RMS (%)
P6	254	1,13
P7	232	1,1
P9	201	1,2
P11	277	1,6
P14	163	2,04

#### - Quarzit

Der Quarzgehalt lag bei allen Quarzitproben nahe 100%.

Kristallitgröße und RMS-Strain wurde bestimmt. Obwohl die Quarzitproben sich in ihren Kristallitgrößen unterscheiden, ist ihr Lösungsverhalten, wie der Vergleich mit Bild 7.55 zeigt, sehr ähnlich. Offensichtlich reichen hier die Unterschiede in der Mikrostruktur nicht aus, um ein unterschiedliches Verhalten zu detektieren. Welche anderen Einflüsse noch eine Rolle spielen, lässt sich gegebenenfalls mit Hilfe der Mikroskopaufnahmen klären (siehe 7.5.4, Bild 7.65, Bild 7.66)

*Tabelle 7.7: Kristallitgrößen und RMS-Strain für Quarz der Quarzitproben*

Quarzit		
Probe	Quarz cry. (nm)	Quarz RMS (%)
P22	179	1,11
P23	313	1,05
P24	194	1,65

#### - Stressquarz

Die Ergebnisse sind nicht gesondert aufgeführt, da die Stressquarze bei der Gesamtauswertung der Stressquarze mit behandelt werden.

### 7.5.4 Untersuchung am Lichtmikroskop

Der Vergleich der Proben unter dem Lichtmikroskop vor und nach der Lagerung bietet die Möglichkeit festzustellen ob und welche Veränderungen durch die Lagerung in stark basischer Lösung an der Oberfläche der Steine stattgefunden haben. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei den P-Proben, wie schon bei den Stressquarzproben, Anlösungen an Korngrenzen oder entlang von Rissen und Klüften zu beobachten waren. Im Gegensatz zu den Stressquarzen sind hier aber teilweise noch andere Minerale (Feldspat, Glimmer) an den Lösungsvorgängen beteiligt. Der Vergleich mit allen weiteren Untersuchungen ermöglicht es festzustellen, bei welchen Proben die mikrostrukturellen Eigenschaften des Quarzes für ihre Empfindlichkeit gegenüber basischer Lösung verantwortlich sind und bei welchen andere Eigenschaften diese Effekte dominieren.

#### - Kieselkalk

Eine Beschreibung der Veränderungen befindet sich in Tabelle 7.8. Während bei Probe P17 keine sichtbaren Veränderungen auftraten, kam es bei allen anderen Proben zu Anlösungserscheinungen, die unter dem Lichtmikroskop detektierbar waren.

Außerdem bildeten sich an der Oberfläche der Proben teilweise weiße Ausblühungen oder Niederschläge. Interessant ist, dass die größten Veränderungen entlang von vorher vorhandenen Rissen und Adern zu beobachten sind. Es kam nicht nur zu Materialverlust sondern auch zu Neubildung von einer feinen weißen Substanz, bei der es sich um Alkali-Silikat-Gel oder Calcium-Alkali-Silikatgel handeln dürfte.

Tabelle 7.8: Mikroskopische Untersuchungen der Kieselkalkproben am Ende des Versuchszeitraums

Kieselkalk		
Probe	pH 14	pH 13,3
P17	Bei beiden pH-Werten keine Veränderungen sichtbar	
P18	Materialverlust und Gelbildung entlang einer Ader (Bild 7.56)	Anlösung an der Oberfläche und schwache Rissbildung
P19	wenig Materialverlust an den Kanten und mutmaßlich Bildung von etwas Gel (weißer Schleier über der Probe) (Bild 7.57)	keine Veränderung
P20	weiße Kristallneubildungen an der Oberfläche „Ausblühungen entlang eines Risses, eventuell Gelbildung (Bild 7.58)	die Oberfläche ist stark zerklüftet, Probe P20/1 und P20/2 unterschieden sich auch vor Versuchsbeginn deutlich!
P21	Oberfläche ist zerklüftet und angelöst	
P25	Ausblühungen und weißer „Schleier“ über die ganze Probe (Gel?)	

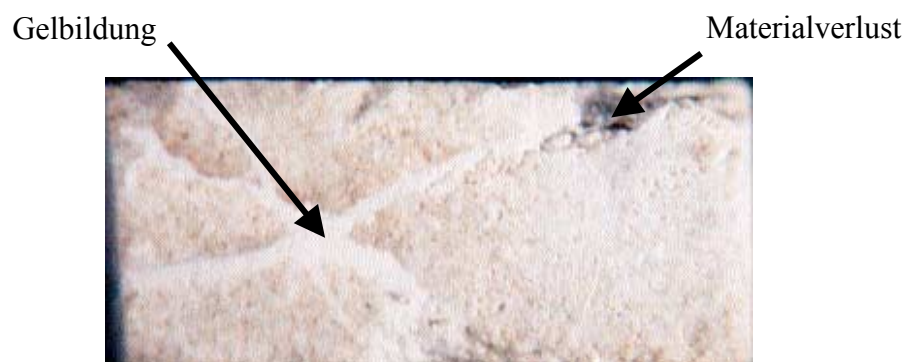
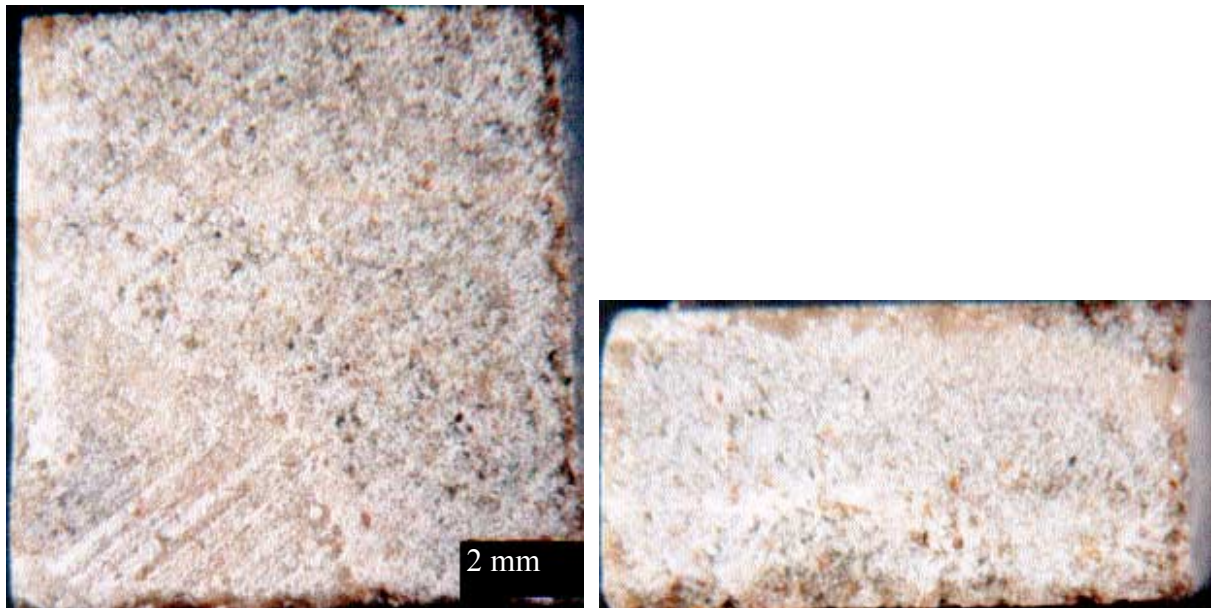


Bild 7.56: Anlösung entlang der Ader und weiße Ausblühungen bei der Probe P18/1

Ein Vergleich der Probe P18 nach Beendigung der Lagerung mit dem Ausgangsmaterial zeigt Veränderungen vor allem im Bereich der Adern. Zum einen kam es zu Materialverlust, zum anderen zu einer Veränderung der Adern. Während sie zu Beginn des Versuches weiß bis durchscheinend mit glatter Oberfläche waren, ist am Ende des Versuchszeitraumes eine raue, leicht erhabene Oberfläche zu erkennen, die auf Neubildung von Alkali-Calcium-Kieselsäuregel hinweist. Die übrige Oberfläche ist weniger stark verändert. Sie zeigt leichte

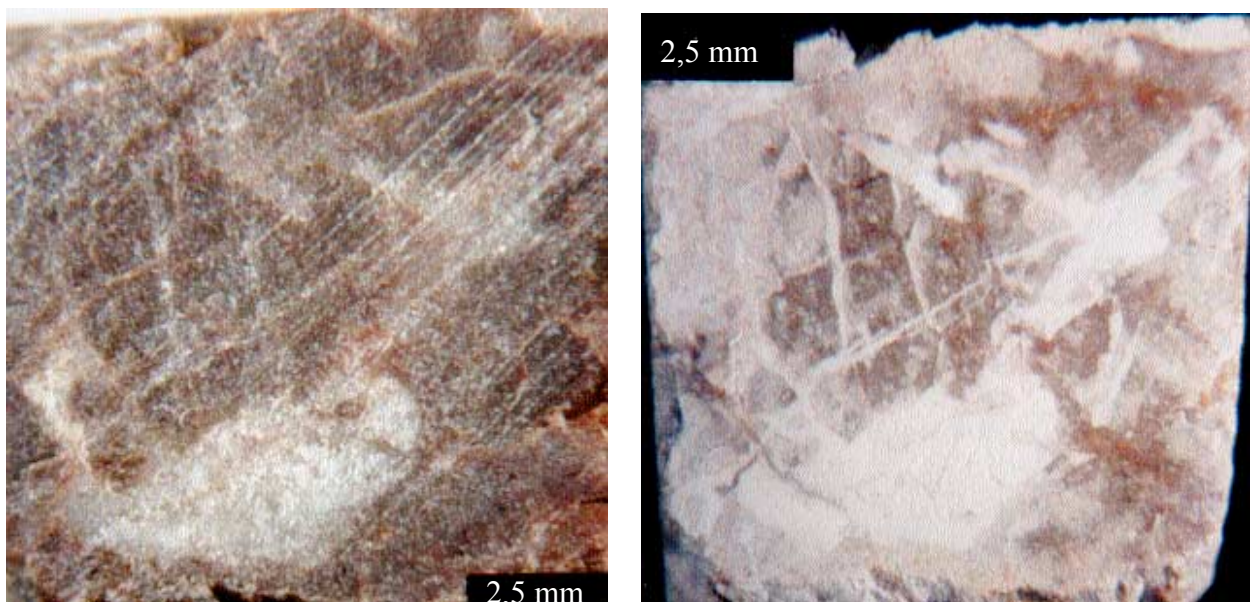


Anlösung und einen dünnen weißen Schleier, der wahrscheinlich ebenfalls auf die Bildung einer Gelschicht zurückzuführen ist.



*Bild 7.57: Wenig Materialverlust und Gelbildung auf der Oberfläche der Probe P19/1. Ansicht der gleichen Probe von zwei verschiedenen Seiten*

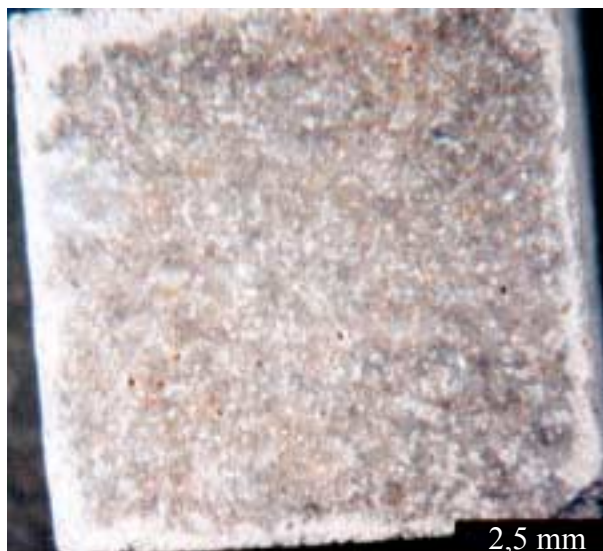
Die Veränderungen der Probe P19 gegenüber dem Ausgangsmaterial sind nur gering. Es kam zu einer leichten Anlösung und der Bildung eines dünnen weißen Schleiers auf der Probenoberfläche (Calcium-Alkali-Silikatgel).



*Bild 7.58: Probe P20 vor der Lagerung in KOH-Lösung bei pH 14 und nach zwei Jahren*

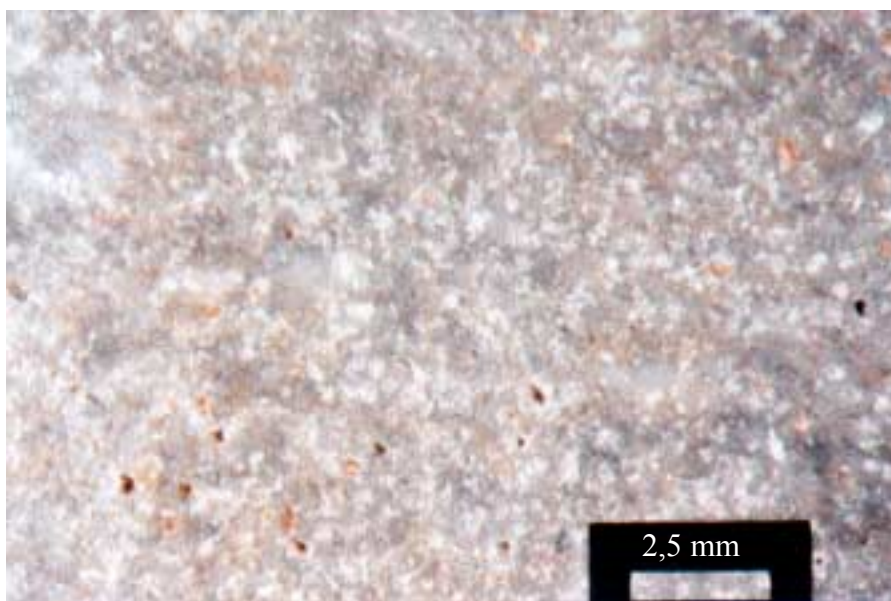
Die Bilder der Probe P20 zeigen die gleiche Seite der Probe, so dass ein direkter Vergleich zwischen der Oberfläche des Steines vor der Einlagerung und nach einer Lagerungsdauer von

zwei Jahren vorgenommen werden kann. Die weißen Mineralneubildungen sind leicht erhalten, was auf dem Photo nur schlecht zu erkennen ist, unter dem Mikroskop aber gut sichtbar war. Um zu klären, ob es sich bei diesen Ausblühungen um Gelbildung handelt, wurden Untersuchungen am Raster-Elektronenmikroskop vorgenommen, bei denen die Morphologie der Neubildungen untersucht sowie eine Elementanalyse mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (EDX) durchgeführt wurde (siehe Abschnitt 7.5.5).



*Bild 7.59: Probe P25/1 nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung (pH 14)*

Veränderungen der Probe P25/1 sind an den Kanten zu sehen, an denen es sowohl zu Anlösungserscheinungen wie auch zur Neubildung von weißem feinem Material (Gel) kam. Für eine genauere Beobachtung der Oberfläche wurde eine weitere Aufnahme des Steines mit einer 20-fachen Vergrößerung gemacht.



*Bild 7.60: Probe P25/1 nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung Detailaufnahme*

Hier konnte festgestellt werden, dass es sich bei den, auf dem Bild (Bild 7.60) leider nur als weiße Flecken erkennbaren Neubildungen um erhabene fast halbkugelförmige Büschel oder Haufen von sehr feinem weißen Material handelt. Um festzustellen, ob es sich um Gelneubildungen handelt, wurde auch hier eine Untersuchung mittels Elektronenmikroskop durchgeführt sowie eine Elementanalyse mit der Elektronenstrahl-Mikrosonde (EDX) (siehe Abschnitt 7.5.5).

- Grauwacke

Ein deutlicher Unterschied zwischen den Proben vor und nach der Lagerung in KOH-Lösung ist hauptsächlich bei der Probe P3/1 zu sehen (Bild 7.61). Die Proben P4, P16 und P15/2 zeigten keine unter dem Mikroskop sichtbaren Veränderungen gegenüber ihrem Aussehen vor der Einlagerung. Lediglich bei P15/1 kam es zu einer leichten Umkristallisation der Biotit- und Hämatitkriställchen, die sich erhaben auf der Oberfläche des Steines als kleine Kristallbüschelchen zeigen.

Tabelle 7.9: Mikroskopische Untersuchungen der Grauwackeproben am Ende des Versuchszeitraums

Grauwacke		
Probe	pH14	pH13,3
P3	Kornränder angelöst, ob vorher vorhandene Klüfte vergrößert wurden ist nicht eindeutig erkennbar. Neubildung von weißen Ausblühungen oder Niederschlag	
P4	keine Veränderung	
P15	auf der Oberfläche Biotit- und Hämatit Kriställchen	keine sichtbare Veränderung
P16	keine Veränderung	



Bild 7.61: Gelbildung auf der Probe P3/1 nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung



### - Porphyr

Die Proben P27 und P26/2 zeigen keine, unter dem Mikroskop sichtbaren Veränderungen. Interessant ist, dass bei den empfindlicheren Proben die Bereiche, die angelöst sind, jeweils die Feldspäte und in geringerem Maße der vorhandene Glimmer ist. Bei diesen Proben ist nicht zwingend damit zu rechnen, dass die Mikrostruktur von Quarz ausschlaggebend für das Lösungsverhalten ist. Ein Vergleich der Proben P10/1 und P10/2 belegt das. Die Probe P10/2 enthält, soweit es unter dem Mikroskop sichtbar ist, mehr und vor allem auch weniger dichten Feldspat sowie mehr Glimmer als die Probe P10/1 (Bild 7.63). Dadurch zeigt sie sich bei den Lösungsversuchen als deutlich empfindlicher als P10/1, obwohl sie bei niedrigerem pH-Wert gelagert wurde.

Tabelle 7.10: Mikroskopische Untersuchungen der Porphyrproben am Ende des Versuchszeitraums

Porphyr		
Probe	pH 14	pH 13,3
P2	Quarzkörner deutlich angelöst, Anlösung entlang der lamellaren Strukturen von Feldspat, weißer Film an der Oberfläche (Gel)	
P10	Feldspat angelöst	Feldspat angelöst, Probe enthält deutlich mehr Feldspat als P10/1
P27	unverändert	
P26	Oberfläche scheint schwach angelöst	unverändert

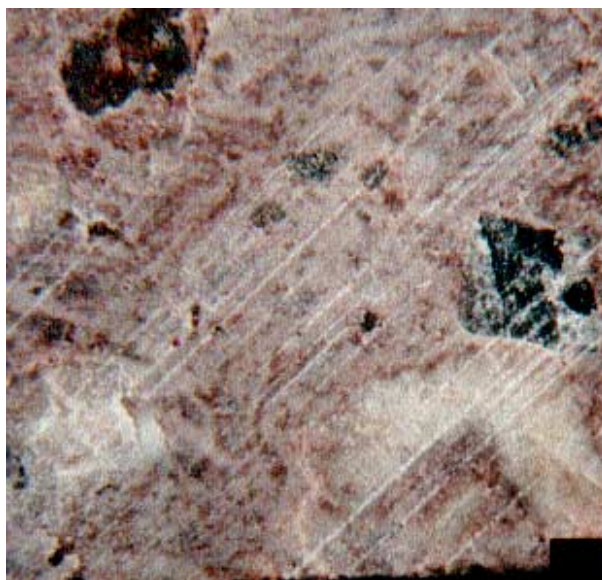


Bild 7.62: Probe P10 vor Einlagerung in KOH-Lösung. Lange Bildkante 8 mm

Ein Vergleich der Probe P10 vor (Bild 7.62) und nach der Lagerung (Bild 7.63) zeigt auch hier die Bildung eines dünnen weißen Schleiers auf der Steinoberfläche der beiden in KOH-Lösung gelagerten Steine. Es dürfte sich auch hierbei um Alkalikieselsäuregel handeln.

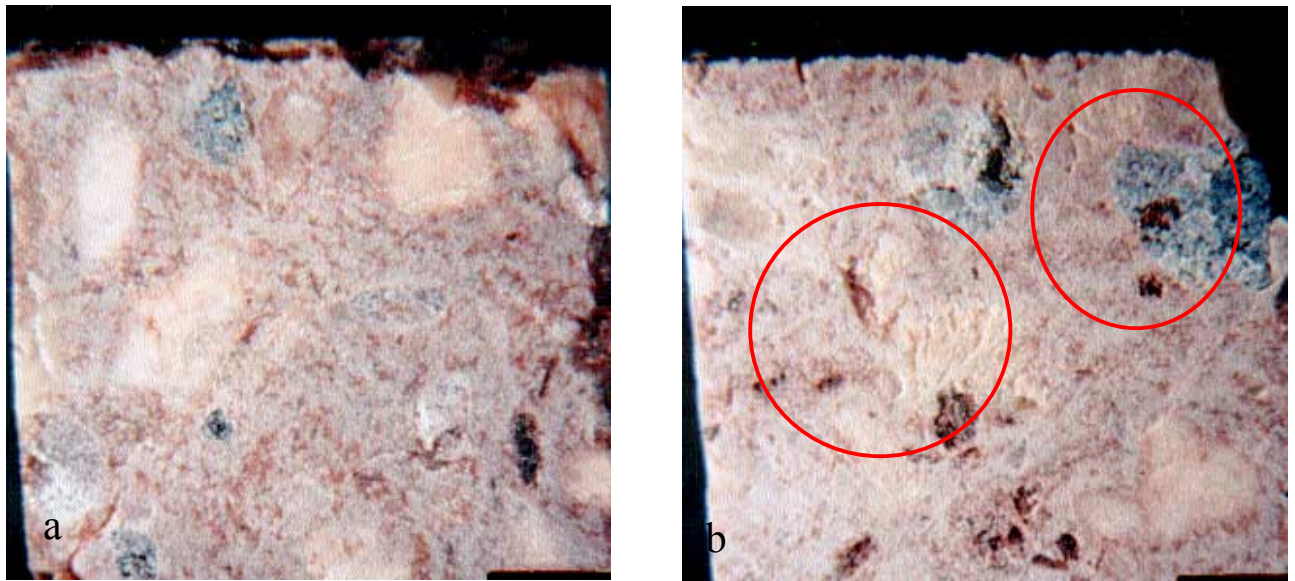


Bild 7.63: Probe P10 nach zwei Jahren Lagerung bei pH 14 (a) bzw. pH 13,3 (b). Lange Bildkante 8 mm

Bei der Probe P26 sind die Veränderungen weniger offenkundig. Während P26/2 nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung mit pH 13,3 unverändert erscheint, ist bei P26/1 zu erkennen, dass die Oberfläche insgesamt rauer und zerklüfteter wurde.



Bild 7.64: Probe P26/1 nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung bei pH 14, lange Bildkante 9mm

#### - Granit

Wie erwartet sind die Veränderungen beim Granit sehr gering. Der einzige Unterschied, der zur Ausgangsprobe zu beobachten ist, ist der, dass sich an der Oberfläche der Granitproben nach der Lagerung vereinzelt kleine Kriställchen gebildet haben. Anlösungsercheinungen sind unter dem Mikroskop nicht zu beobachten.

Tabelle 7.11: Mikroskopische Untersuchungen der Granitprobe am Ende des Versuchszeitraums

Granit		
Probe	pH 14	pH 13,3
P1	Bei beiden Proben ist die Oberfläche mit einer dünnen Schicht kleiner Kriställchen bedeckt	

#### - Kieseliefer

Alle Kieselieferproben zeigen kaum oder keine Veränderung. Bei P7 hat möglicherweise eine leicht Anlösung in Richtung der Schieferung stattgefunden, die aber nicht eindeutig nachzuweisen ist, da feine Rillen schon vor der Einlagerung vorhanden waren und nicht klar bestimmt werden kann, ob diese sich wirklich verbreitert bzw. vertieft haben.

Tabelle 7.12: Mikroskopische Untersuchungen der Kieselieferproben am Ende des Versuchszeitraums

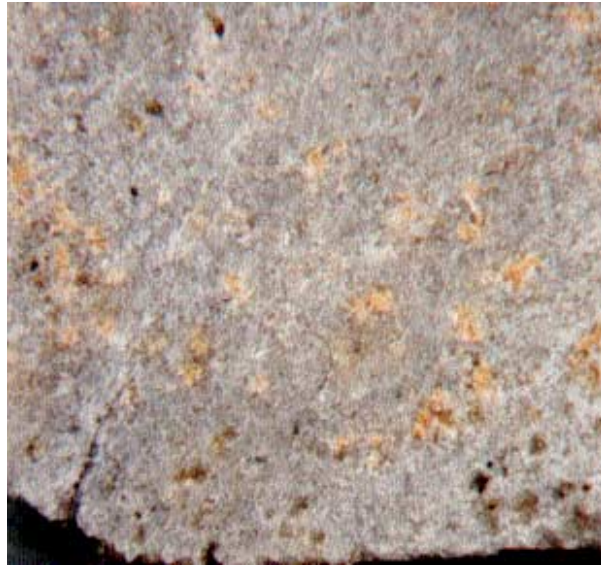
Kieseliefer		
Probe	pH 14	pH 13,3
P6	löchrig, wenig Fremdmaterial, unverändert	
P7	feine Risse und eventuell Anlösung in Richtung der Schieferung	
P9	unverändert	
P11	unverändert	
P14	weißer Film auf den Sägeflächen, Bruchflächen unverändert	

#### - Quarzit

Wie in Abschnitt 7.5.3 festgestellt, unterscheiden sich die mikrostrukturellen Eigenschaften der untersuchten Quarzite nur wenig. Um dennoch einen Grund für unterschiedliches Lösungsverhalten zu finden, werden die Mikroskopaufnahmen aller drei Proben miteinander verglichen.

Tabelle 7.13: Mikroskopische Untersuchungen der Quarzitproben am Ende des Versuchszeitraums

Quarzit		
Probe	pH 14	pH 13,3
P22	wenig Feldspat gleichmäßig verteilt	
P23	wenig Feldspat gleichmäßig verteilt	
P24	unverändert	



*Bild 7.65: Probe P22 vor der Lagerung in KOH-Lösung*



*Bild 7.66: Probe P23 vor der Lagerung*



*Bild 7.67: Probe P24 vor der Lagerung*

Die drei Proben unterscheiden sich darin, dass der, in geringen Mengen vorhandene Feldspat bei Probe P22 weniger fein verteilt ist als in den beiden anderen Proben. Außerdem sind auf der Oberfläche der Probe Löcher und ein Riss zu erkennen, die Angriffspunkte für basische Lösung bieten können. Bei P23 ist der Feldspat gleichmäßiger und feiner verteilt und die Oberfläche zeigt weniger Unebenheiten. Die feinste und anscheinend auch dichteste Struktur zeigt die Probe P24, von der somit auch die geringste Empfindlichkeit zu erwarten ist, wenn man davon ausgeht, dass die geringen Unterschiede in der Mikrostruktur des Quarz aller drei Proben nicht ausschlaggebend sind.



### 7.5.5 Untersuchungen am Elektronenmikroskop

Um festzustellen, ob es sich bei den Neubildungen von weißem Material auf einigen der untersuchten Proben, nach Beendigung der Lagerung in KOH-Lösung, um Alkali-Silikatgel bzw. Calcium-Alkali-Silikatgel handelt, wurden die Proben P20/1 und P25/1 unter dem Elektronenmikroskop untersucht.

- Kieselkalk: Probe P20/1

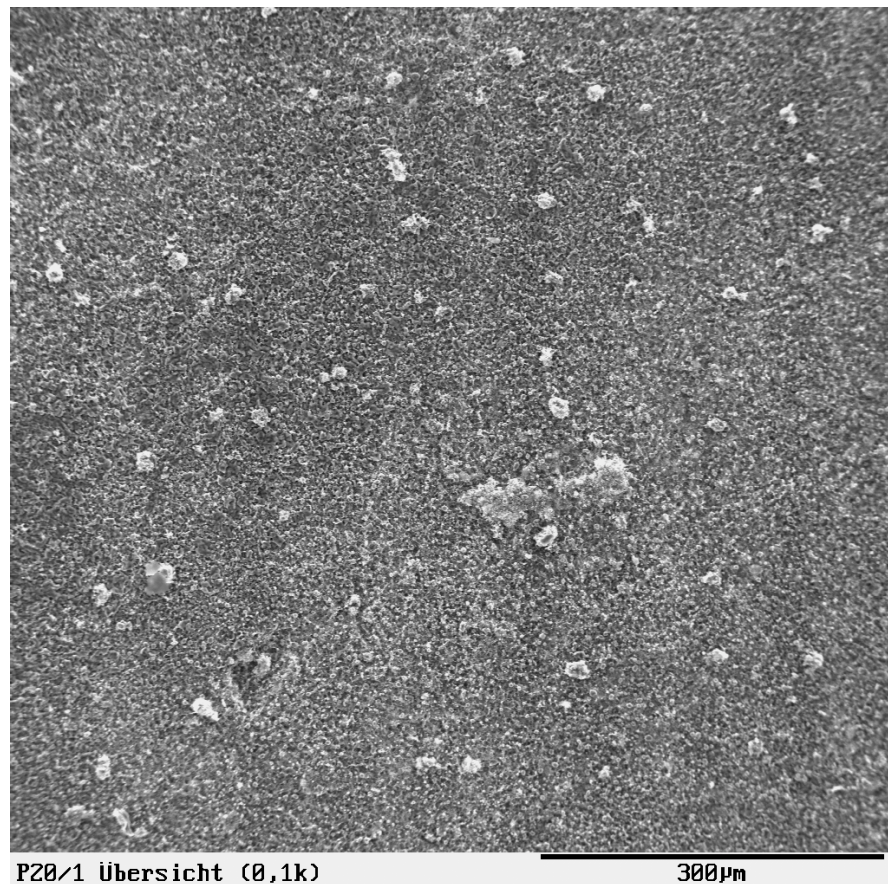


Bild 7.68: Übersichtsaufnahme der Probe P20/1 unter dem REM (P20-1-01)

Zu erkennen ist eine relativ homogene Fläche mit gleichmäßig verteilten kleinen Haufen von Mineralneubildungen. Um Informationen über die Morphologie und Zusammensetzung dieser Neubildungen zu erhalten, wurden weitere Elektronenmikroskopaufnahmen mit stärkerer Vergrößerung gemacht und einige EDX-Analysen durchgeführt. Die untersuchten Bereiche sind jeweils mit einer Nummer gekennzeichnet.



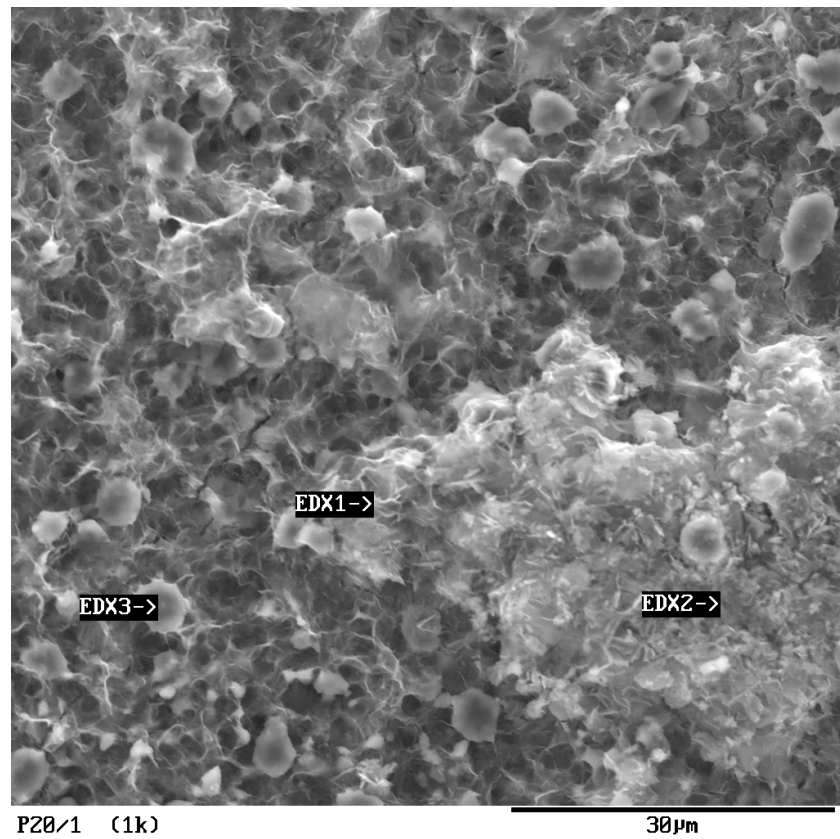


Bild 7.69: REM Aufnahme, Wabenförmige Neubildungen auf der Oberfläche der Probe P20/1 (P20-I-02)

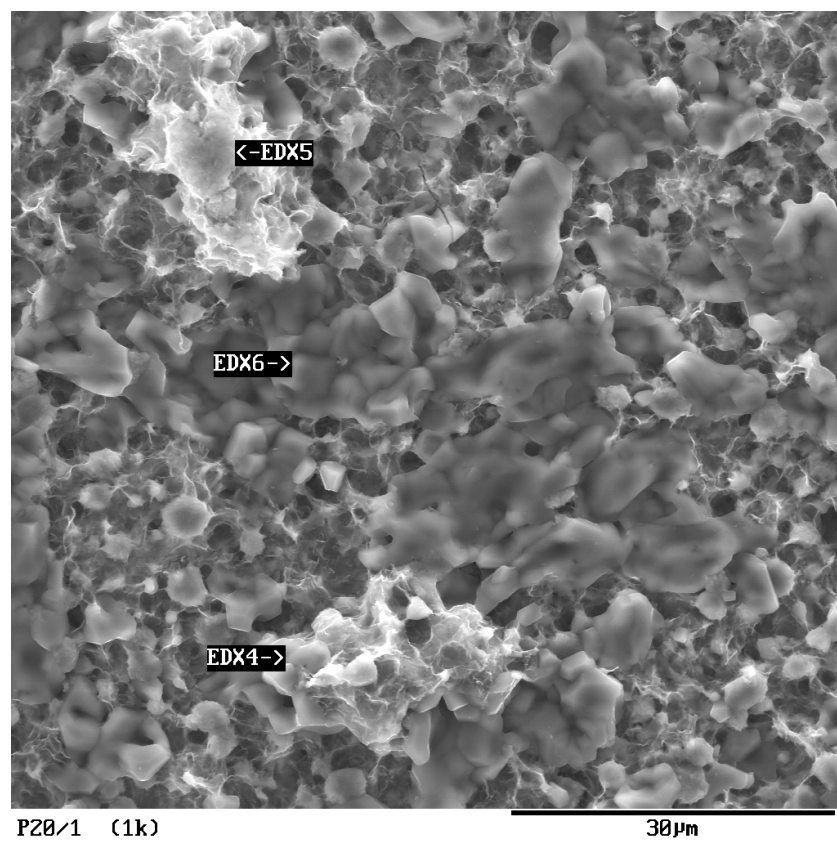


Bild 7.70: REM Aufnahme der Probe P20/1 (20-I-03)

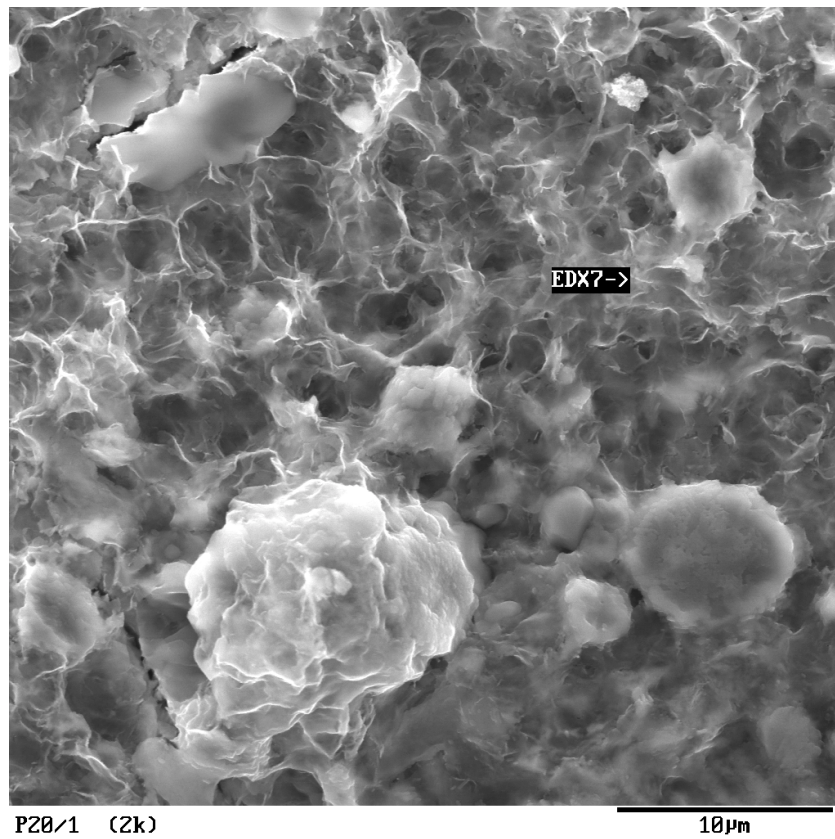


Bild 7.71: REM Aufnahme der Probe P20/1 (20-1-04)

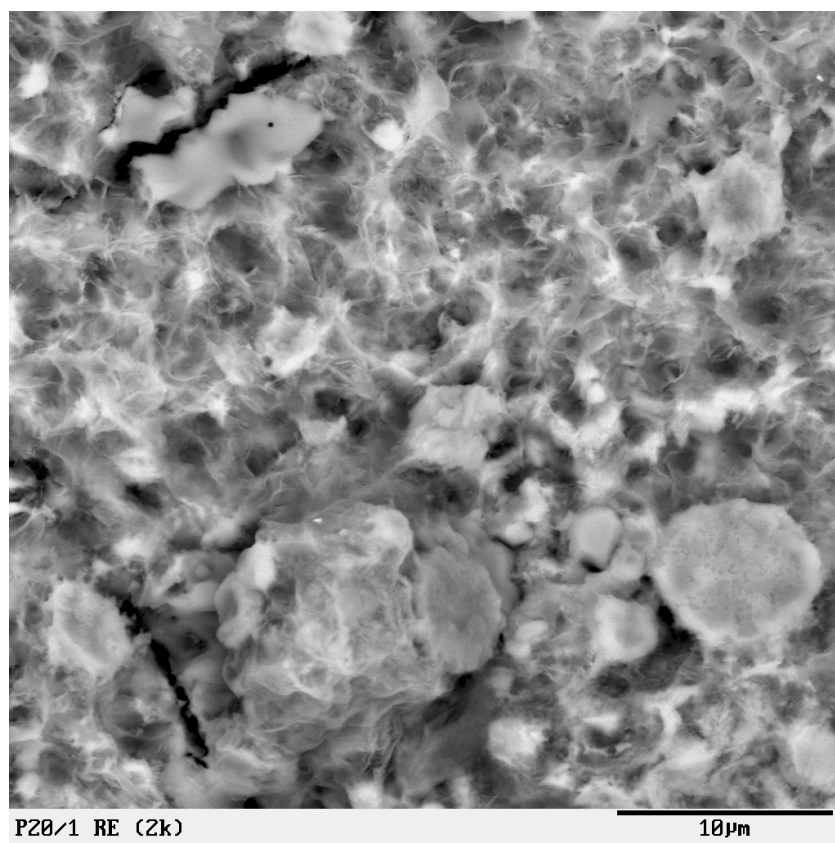


Bild 7.72: REM Aufnahme der Probe P20/1 (20-1-05)



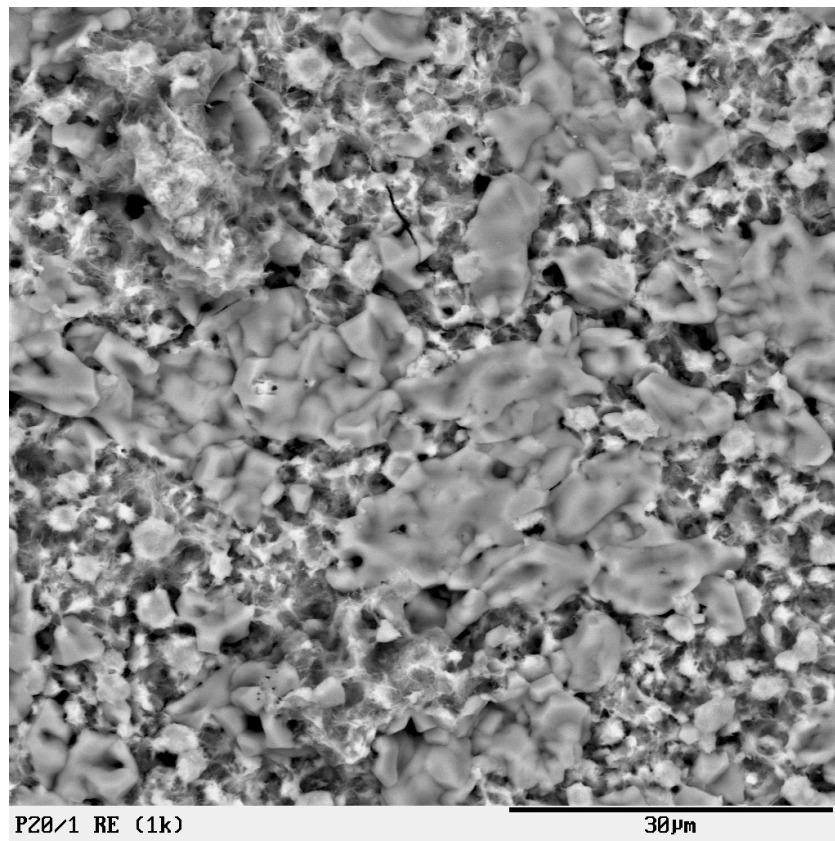


Bild 7.73: REM Aufnahme der Probe P20/1 (P20-1-06)

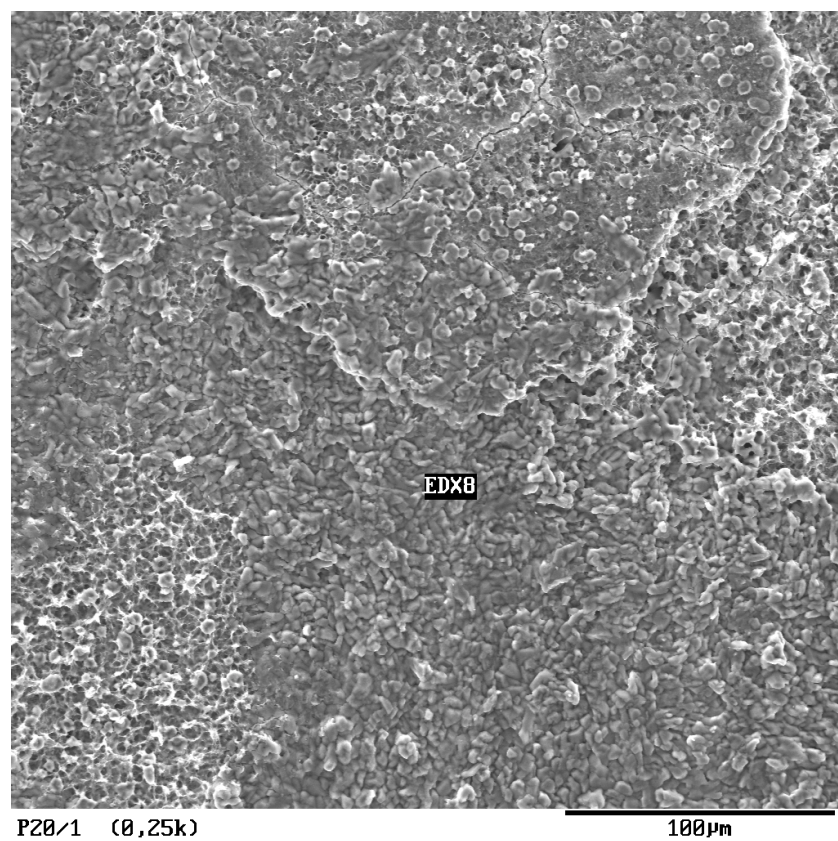


Bild 7.74: REM Aufnahme der Probe P20/1 (P20-1-07)

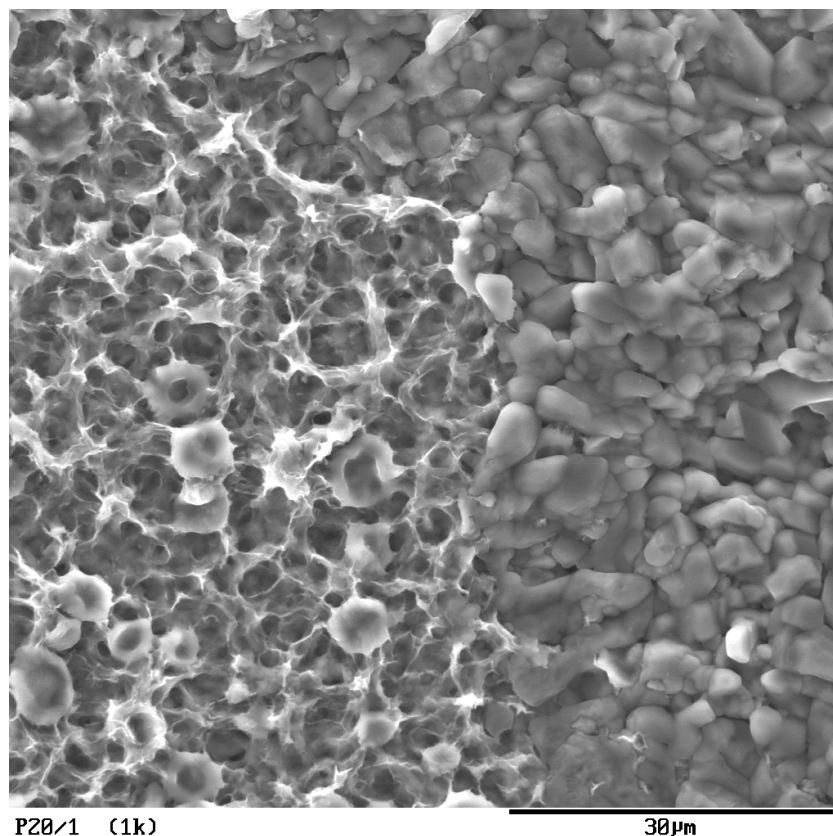


Bild 7.75: REM Aufnahme der Probe P20/1 (P20-1-08)

Tabelle 7.14: EDX-Analysen der Kieselkalk-Probe P20/1. Angaben in Masse %

EDX Probe P20								
	EDX1	EDX2	EDX3	EDX4	EDX5	EDX6	EDX7	EDX8
SiO <sub>2</sub>	47,96 %	53,56 %	13,62 %	20,2 %	56,61 %	5,95	48,73 %	20,16 %
K <sub>2</sub> O	18,93 %	9,31 %	4,24 %	58,5 %	10,68 %	64,44 %	17,84 %	57,90 %
CaO	32,53 %	36,43 %	81,69 %	21,3 %	32,71 %	29,61	33,11 %	21,59 %
MgO	0,58 %	0,44 %						
Na <sub>2</sub> O		0,25 %	0,46 %				0,32 %	0,34 %

Auf den Elektronenmikroskopaufnahmen sind wenig dichte, wabenförmige Bereiche wie auch dichte Bereich mit glatten, nicht strukturierten Oberflächen zu erkennen. Anhand der EDX-Analysen sollen Informationen über die Zusammensetzung dieser Bereiche gewonnen werden. Die analysierten Bereiche, die in Bild 7.70 mit EDX1 und EDX2 bezeichnet sind zeigen eine wenig dichte, wabenförmige Struktur. Die SiO<sub>2</sub>-Gehalte liegen bei etwa 50 %, die CaO-Gehalte bei 32,53 % (EDX1) bzw. 36,43 % (EDX2). Ein deutlicher Unterschied ist in den K<sub>2</sub>O-Gehalten zu erkennen, die bei 18,93 % (EDX1) und 9,31% (EDX2) liegen. Bei der

Neubildung dürfte es sich um Calcium-Alkali-Silikatgel mit unterschiedlichen Kaliumgehalten handeln. Der dichtere Bereich, der mit EDX3 bezeichnet ist, enthält deutlich weniger  $\text{SiO}_2$  (13,62 %) dafür große Mengen an CaO. Da der Bereich sehr klein ist, kann es sein, dass der hohe Calciumgehalt aus dem Calciumcarbonat der Gesteinsmatrix kommt, der bei der Analyse mitbestimmt wird. Um mehr über diese dichteren Bereiche zu erfahren, wurden größere dichte Bereiche gesucht und ebenfalls analysiert (EDX6). Auch hier ist ein sehr geringer  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu erkennen, dafür aber erhebliche Mengen an  $\text{K}_2\text{O}$  (64,44%) und ca. 30% CaO. Die wabeförmigen Bereiche in Bild 7.70 unterscheiden sich wenig, aber es entsteht der Eindruck, dass der Bereich EDX4 sich aus dem vormals dichten Material herausbildet. Der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt liegt bei ca. 20%. Der größere, wabenförmige Bereich EDX5 zeigt  $\text{SiO}_2$ -Gehalte von über 50 %. Insgesamt scheint man zwei Bereiche unterscheiden zu können.  $\text{SiO}_2$ -arme sehr dichte Regionen mit hohen  $\text{K}_2\text{O}$  und CaO-Gehalten, wabeförmige Bereiche mit  $\text{SiO}_2$ -Gehalten von ca. 50%, CaO-Gehalten von ca. 30% und unterschiedlichen Anteilen an  $\text{K}_2\text{O}$  (10-20 %). Die Analysen EDX4 und EDX8 liegen mit ihren Werten zwischen den oben geschilderten, was zumindest bei EDX8 daran liegt, dass ein relativ großer Bereich der Probe durch den Elektronenstrahl erfasst wird, und damit eine Durchschnittsanalyse mehrerer eventuell unterschiedlicher Bereiche erstellt wird.

Für eine genauere Betrachtung der chemischen Zusammensetzung werden die Gehalte von Massen % in Molanteile umgerechnet.

Exemplarisch wird die Berechnung für EDX1 durchgeführt.

$$\begin{aligned}
 M_{\text{SiO}_2} &= 60,1 \text{ g/mol} \\
 M_{\text{CaO}} &= 56,1 \text{ g/mol} \\
 M_{\text{K}_2\text{O}} &= 94,19 \text{ g/mol} \\
 M_{\text{MgO}} &= 40,3 \text{ g/mol} \\
 47,96 \text{ g SiO}_2 &\equiv 0,8 \text{ mol SiO}_2 \\
 32,53 \text{ g CaO} &\equiv 0,58 \text{ mol CaO} \\
 18,93 \text{ g K}_2\text{O} &\equiv 0,2 \text{ mol K}_2\text{O} \equiv 0,4 \text{ mol K} \\
 0,58 \text{ g MgO} &\equiv 0,014 \text{ mol} \\
 \text{Anteil O} &= 2 \cdot 0,8 + 0,58 + 0,2 + 0,014 = 2,394 \text{ mol}
 \end{aligned} \tag{7.12}$$

Da Mg nur in geringen Mengen enthalten ist, wird es mit Ca zusammengefasst und nicht separat berücksichtigt. Um ganzzahlige, stöchiometrische Faktoren zu erhalten werden diese mit 5 multipliziert. Man erhält die Zusammensetzung des Gels wie folgt:



Die Analyse EDX7 zeigt ein ähnliches Ergebnis wie EDX1. Die Gelzusammensetzung wird nicht berechnet, sie entspricht weitestgehend der oben berechneten. Da die Analysen EDX2



und EDX5 ähnliche Oxidgehalte aufweisen wie Analyse EDX3 der Kieselkalk-Probe P25 wird die Zusammensetzung der  $\text{SiO}_2$ -reicheren Gele bei der Auswertung von P25 berechnet.

- Kieselkalk: Probe P25

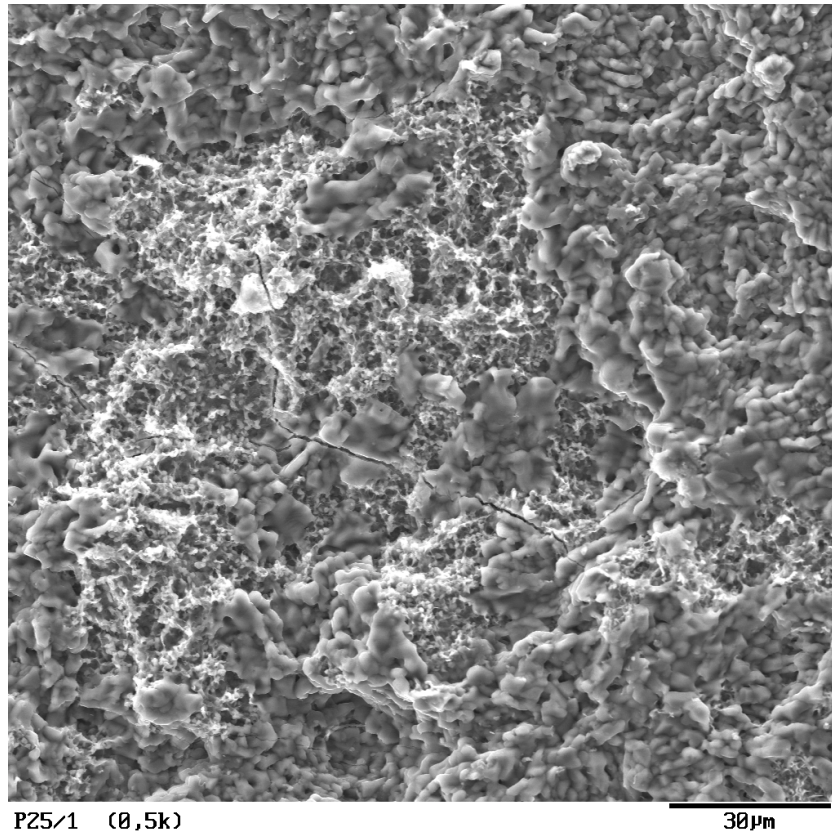


Bild 7.76: REM Aufnahme der Probe P25/1 (P25-1-01)

Wie schon bei den Aufnahmen der Probe P20 sind auch hier zwei verschiedene Bereiche zu erkennen. Zum einen treten dichte, an der Oberfläche nicht strukturierte Bereiche auf, die niedrige  $\text{SiO}_2$ -Gehalte aufweisen. Zusätzlich sind wabenförmige Neubildungen von Alkali-Calcium-Silikatgelen zu erkennen. Die Zusammensetzung der verschiedenen Bereiche sowie ihre Morphologie ist bei beiden untersuchten Proben (P20 und P25) sehr ähnlich.

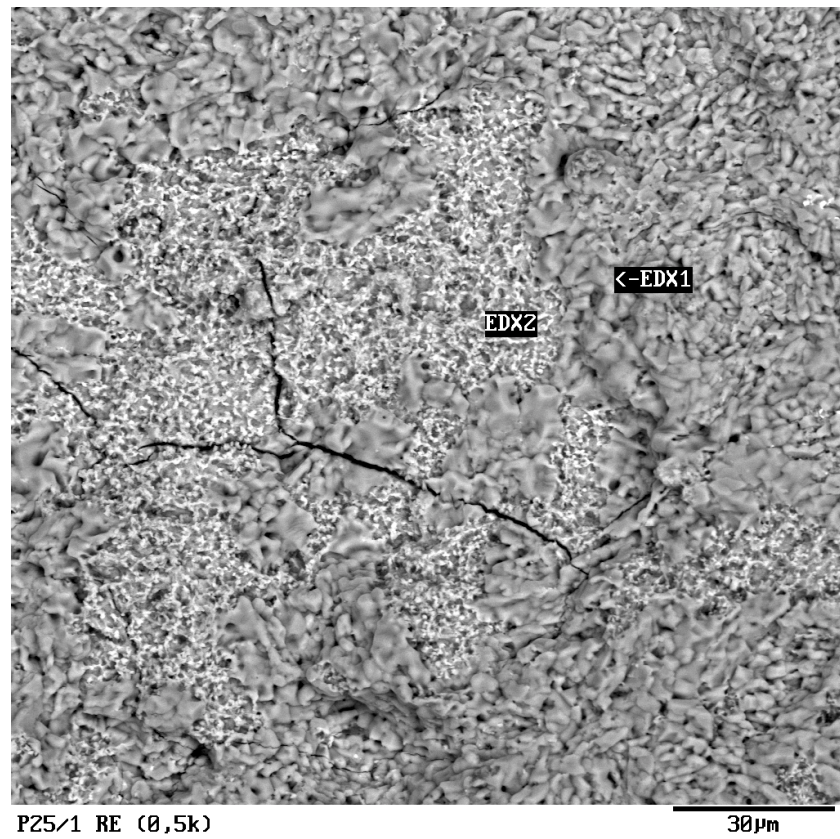


Bild 7.77: REM Aufnahme der Probe P25/1 (P25-1-02)

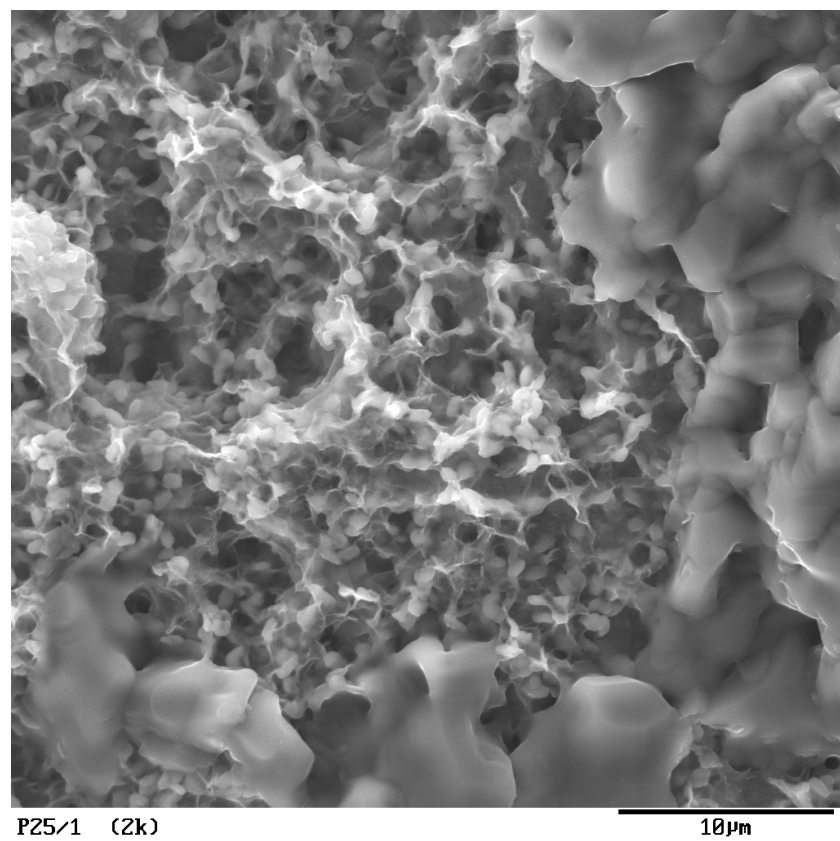


Bild 7.78: REM Aufnahme der Probe P25/1 (P25-1-03)

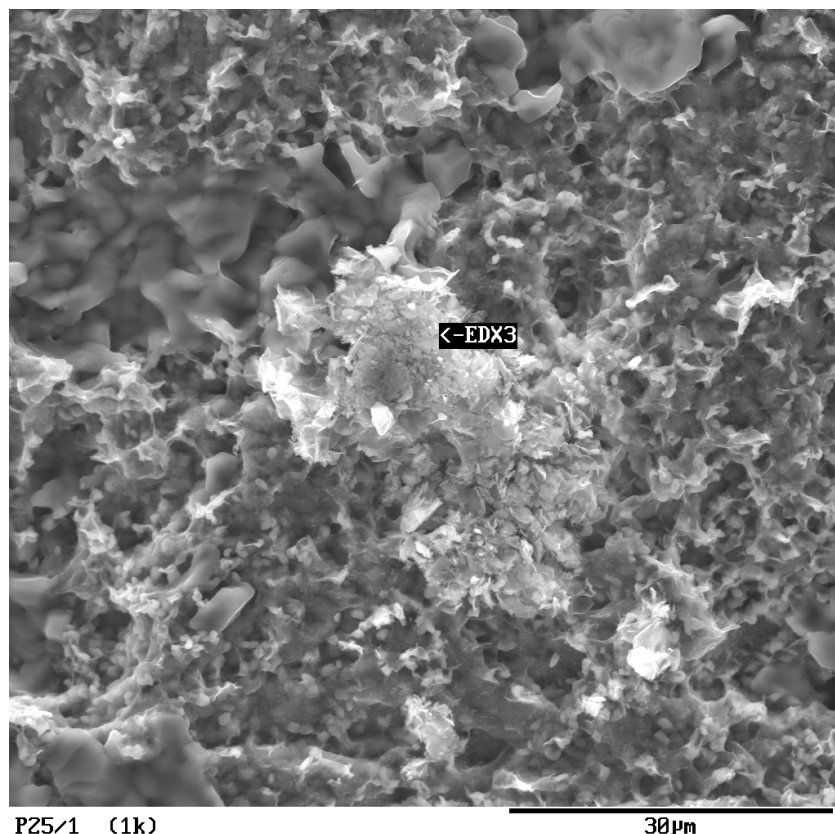


Bild 7.79: REM Aufnahme der Probe P25/1 (P25-I-04.)

Tabelle 7.15: EDX-Analyse der Kieselkalkprobe P25/1. Angaben in Masse %

EDX Probe P25			
	EDX1	EDX2	EDX3
SiO <sub>2</sub>	23,64 %	48,08 %	56,84 %
K <sub>2</sub> O	46,40 %	9,42 %	11,51 %
CaO	29,96 %	41,49 %	31,33 %

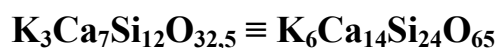
Während bei den Analysen EDX1 und EDX2 eine gewisse Gefahr besteht, dass durch den Elektronenstrahl Bereiche mit erfasst werden, die außerhalb des Feldes liegen, das untersucht werden soll, ist die Neubildung, der die Analyse EDX3 zuzuordnen ist so groß, dass davon ausgegangen werden kann, dass das Analysenergebnis die Zusammensetzung des wabenförmigen, neu gebildeten Materials liefert. Wie schon bei Probe P10 scheint es sich um Calcium-Alkali-Silikatgel zu handeln. Auch hier ist die Zusammensetzung der bei P10 ermittelten sehr ähnlich, mit SiO<sub>2</sub>-Gehalt von ca. > 50%, CaO-Gehalt von ca. 30% und > 10% K<sub>2</sub>O.

Für eine genauere Betrachtung der chemischen Zusammensetzung werden die Gehalte von Massen % in Molanteile umgerechnet.



$$\begin{aligned}
M_{\text{SiO}_2} &= 60,1 \text{ g/mol} \\
M_{\text{CaO}} &= 56,1 \text{ g/mol} \\
M_{\text{K}_2\text{O}} &= 94,19 \text{ g/mol} \\
56,84 \text{ g SiO}_2 &\equiv 0,95 \text{ mol SiO}_2 \\
31,33 \text{ g CaO} &\equiv 0,56 \text{ mol CaO} \\
11,51 \text{ g K}_2\text{O} &\equiv 0,122 \text{ mol K}_2\text{O} \equiv 0,244 \text{ mol K} \\
\text{Anteil O} &= 2 \cdot 0,95 + 0,56 + 0,122 = 2,582 \text{ mol}
\end{aligned} \tag{7.13}$$

Um ein ganzzahliges Verhältnis der Atome zu erhalten wird zuerst durch 0,244 geteilt und anschließend die stöchiometrischen Faktoren mit 3 multipliziert. Unter Berücksichtigung des Ladungsausgleiches erhält man folgende Gelzusammenstellung:



Durch die lange Versuchsdauer von 2 Jahren war es möglich, dass sich die oben beschriebenen Strukturen ausbilden konnten. Gleichzeitig wird hiermit die vorher getroffene Annahme bestätigt, dass es während der Dauer der Lösungsversuche nicht nur zu Auflösung von  $\text{SiO}_2$  sondern auch zur Anlagerung von neu gebildeten Reaktionsprodukten kam. Das gilt insbesondere für die Proben, die Calcium enthalten, da hier relativ stabile Alkali-Calcium-Silikatgele gebildet werden konnten.

## 8 Vergleich der Versuchsergebnisse

### 8.1 Allgemeine Betrachtungen

Nach den, im theoretischen Teil angestellten Betrachtungen, besteht eine Kurve, in der die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt wird, aus drei Teilen. Zu Beginn der Reaktion findet sehr rasch die Bildung von Monokieselsäure aus  $\text{SiO}_2$  und Wasser statt. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen (keine innige Durchmischung der Reaktionspartner) ist die Reaktion diffusionskontrolliert. Da aber schon das Einbringen der Probe in die basische Lösung eine Störung des statischen Zustandes darstellt, ist es auf diese Weise nicht möglich einen Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Außerdem liegt die Menge an  $\text{SiO}_2$ , die primär in Lösung geht im Bereich von  $< 12 \text{ mg/l}$  entsprechend  $< 0,24 \text{ mg}$  in  $20 \text{ ml}$  KOH-Lösung. Bei einer Messgenauigkeit der Feinwaage von  $0,1 \text{ mg}$  ist der Messfehler so hoch, dass auf direktem Wege weder die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Monokieselsäure noch deren pH-Abhängigkeit bestimmt werden kann. Die Aussage, die getroffen werden kann, ist, dass die Lösungskurve im Anfangsbereich einen linearen Verlauf hat,

dessen Steigung mit der Bildung von Monokieselsäure und der Diffusion zusammenhängt. Der zweite Teil der Lösungskurve ist ebenfalls diffusionsabhängig, solange die Reaktionsgeschwindigkeit (Bildung von Monokieselsäure und Monokieselsäuremonoanion) größer ist als die Diffusionsgeschwindigkeit in der Reaktionslösung. Auch hier erhält man ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und damit einen linearen Zusammenhang. Wird (in der Nähe des chemischen Gleichgewichtes) die Lösungsgeschwindigkeit geringer als die Diffusionsgeschwindigkeit, so ändert sich der Kurvenverlauf. Die Kurve nähert sich asymptotisch einem Grenzwert. Für eine analytische Beschreibung der Lösungskurven müssten die drei Bereiche separat betrachtet werden. Das ist wegen der Streuung der Messergebnisse nicht möglich. Bei der Betrachtung der einzelnen Kurven zeigt sich allerdings, dass sich die Kurven der empfindlicheren Proben (Massenverlust bis 3 mg) gut durch lineare Funktionen beschreiben lassen. Vereinzelt zeigen Kurven – speziell die der weniger empfindlichen Proben – einen Verlauf, der es ermöglicht einen Grenzwert für die Löslichkeit abzuschätzen.

Ein Vergleich der, aus den Massenverlusten berechneten Konzentrationen, mit den per ICP-AES ermittelten zeigt, dass die mit ICP-AES bestimmten Werte fast immer höher liegen als die über Wägung ermittelten. Das liegt wahrscheinlich daran, dass die Trocknung der Proben im Exsiccator nicht ausreicht, um alles Wasser zu entfernen. Auf ein Trocknen bei hohen Temperaturen während der Versuchsdauer wurde aber verzichtet, um keine zusätzlichen Einflüsse und Gefügeschädigungen durch Temperaturschwankung zu induzieren. Um dennoch Informationen über den Einfluss von verbleibendem Wasser zu gewinnen, wurde die Endmessung an Proben vorgenommen, die 24 Stunden bei 40°C im Trockenschrank behandelt wurden. Das muss bei der Betrachtung des Kurvenverlaufs berücksichtigt werden, da vereinzelt der Eindruck entstehen könnte, die Kurve näherte sich einem Grenzwert, da sich die letzte Messung nur unerheblich von der vorhergehenden unterscheidet. Deshalb muss für eine Beurteilung der Näherung an einen Grenzwert immer der gesamte Kurvenverlauf betrachtet werden.

Vergleicht man die Massenverluste und die Kristallitgrößen für einige der Proben (einschließlich P-Proben), so bekommt man den in Bild 8.1 dargestellten Zusammenhang. Die Probe mit der größten Kristallitgröße ist, wie erwartet, unempfindlich gegenüber basischer Lösung. Der größte Teil der Proben hat Kristallitgrößen zwischen 150 nm und 240 nm. Die Unterschiede in der Löslichkeit dieser Proben scheinen auf den ersten Blick keiner Gesetzmäßigkeit zu folgen. Die Löslichkeitswerte liegen sehr nahe beieinander. Inwieweit dennoch eine Feineinteilung vorgenommen werden kann, wird bei den Einzelauswertungen ermittelt und diskutiert. Deutlich zu sehen ist eine Zunahme der Massenverluste bei Kristallitgrößen < 150 nm. Weitere Einflussfaktoren wie RMS-Strain und mineralogische Zusammensetzung sind in dieser Kurve nicht berücksichtigt.

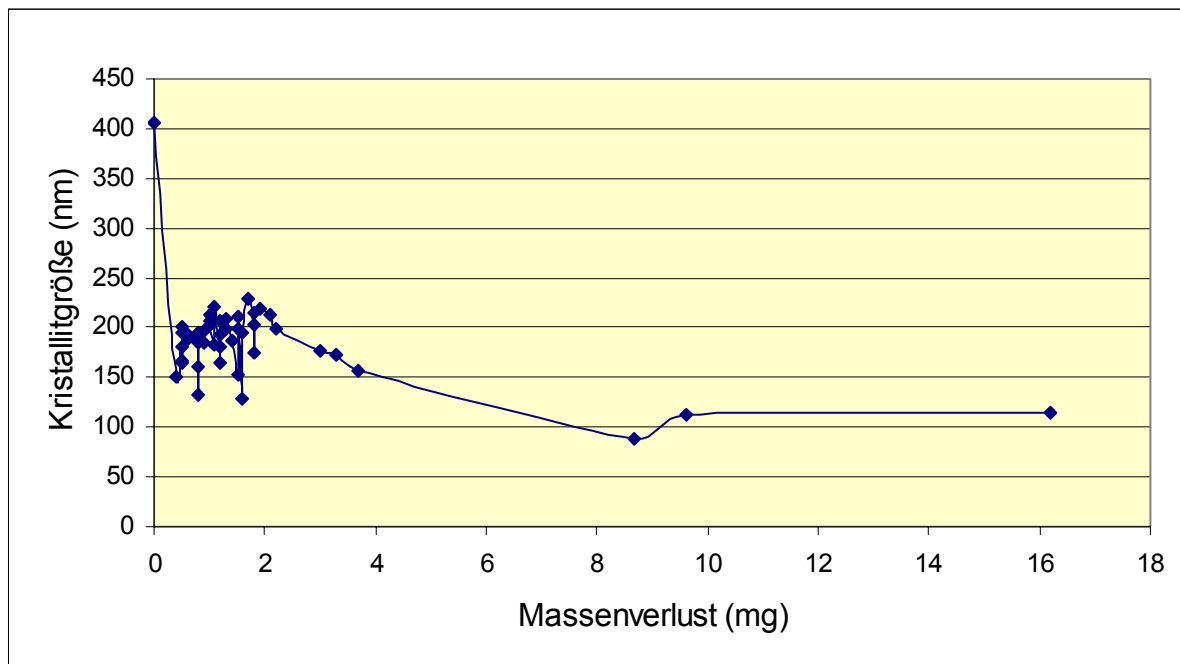


Bild 8.1: Typischer Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Massenverlust einer Auswahl von quarzhaltigen Proben, die zwei Jahre in KOH-Lösung (pH 14) bei 20°C gelagert wurden

### 8.1.1 Rheinkies (Proben R)

Der Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Löslichkeit sowie ein Vergleich aller Messergebnisse und ihre Interpretation wird primär an den Rheinkiesproben vorgenommen, die zum einen deutliche Unterschiede in Massenverlust und Mikrostruktur zeigten (was die Proben B und W in geringerem Maß taten) und nach mikroskopischer Betrachtung die Proben relativ dicht waren (möglichst einheitliche Oberflächen). Im Anschluss daran wird auf das Verhalten aller anderen Stressquarzproben eingegangen.

Eine analytische Beschreibung der Lösungskurven von Proben mit Massenverlusten unter 1mg ist wegen der starken Streuung der Messergebnisse nicht möglich (R2, Bild 11.3; R3, Bild 11.5; R9, Bild 11.17; R13, Bild 11.25). Viele der Kurven empfindlicherer Proben lassen sich aber gut durch Linearfunktionen beschreiben, deren Steigung ein Maß für die Löslichkeit und somit die Empfindlichkeit der Proben gegenüber basischer Lösung darstellt.

$$y = a \cdot x \quad (8.1)$$

mit  $y$  = Massenverlust in mg

und  $x$  = Versuchsdauer in Tagen

Die Steigung „ $a$ “ der Kurven liegt im Bereich zwischen 0,0016 und 0,0044. Da hier eine Ermittlung der Grenzkonzentrationen nicht möglich ist, wird für weitere Auswertungen (insbesondere Löslichkeit in Abhängigkeit von der Mikrostruktur) der Endwert der Messung bzw.

die Si-Konzentration, die am Ende des Versuchszeitraumes in der Lösung bestimmt wurde, verwendet. Bei allen anderen Kurven wird auf Basis der letzten 3-4 Messwerte ein Grenzwert extrapoliert und ebenfalls kritisch mit der per ICP-AES gemessenen Endkonzentration verglichen (Tabelle 11.17). Bild 8.3 zeigen den Zusammenhang zwischen den aus den Massenverlusten und mit Spektralphotometrie (ICP) ermittelten Endkonzentrationen. Die Proben sind in den Kurven nach aufsteigenden  $\text{SiO}_2$  Konzentrationen wie sie per ICP-AES ermittelt wurden geordnet. Dabei kann festgestellt werden, dass die per ICP-AES bestimmten Werte bis auf eine Ausnahme (R14/2) immer höher waren als nach den Massenverlusten zu erwarten gewesen wäre. Einer der Gründe dürfte sein, dass die Proben im Exsiccator nicht vollständig getrocknet wurden. Eine zweite Ursache könnte die Anlagerung von Alkali-Silikatgel bzw. Calcium-Alkali-Silikatgel sein, welches bei den Stressquarzproben im Gegensatz zu den P-Proben optisch nicht zu detektieren war. Eine solche Anlagerung und eventuelle Wassereinbindung in das Gel würde dazu führen, dass die Massenverluste als zu niedrig bestimmt werden. Es ist davon auszugehen, dass die aus den Massenverlusten erhaltenen Kurvenverläufe ein gutes Mittel zur Beurteilung der Empfindlichkeit der Proben bieten. Um beurteilen zu können, wie viel  $\text{SiO}_2$  der Stressquarze in Lösung gegangen ist, ist die Analyse mittels ICP-AES besser geeignet.

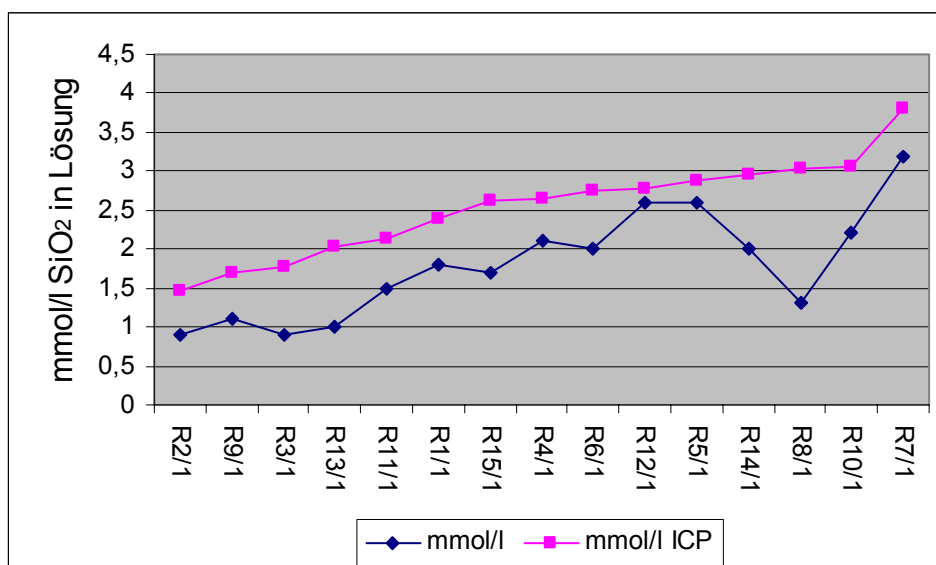


Bild 8.2: Vergleich der aus Massenverlust und ICP-AES ermittelten Endkonzentrationen an  $\text{SiO}_2$  in Lösung nach 2 Jahren Lagerung der Proben in KOH-Lösung (pH 14; 20°C)

Aus Bild 8.2 und Bild 8.3 wird ersichtlich, dass die Inhomogenität der Gesteinproben einige Auswirkung auf deren Verhalten hat. Die Reihenfolge der Proben bei pH 13,3 und pH 14 stimmt nicht überein, was darauf hinweist, dass die Unterschiede im Verhalten von Probestücken aus einem Stein teilweise größer sind als die Unterschiede zwischen den einzelnen Steinen.

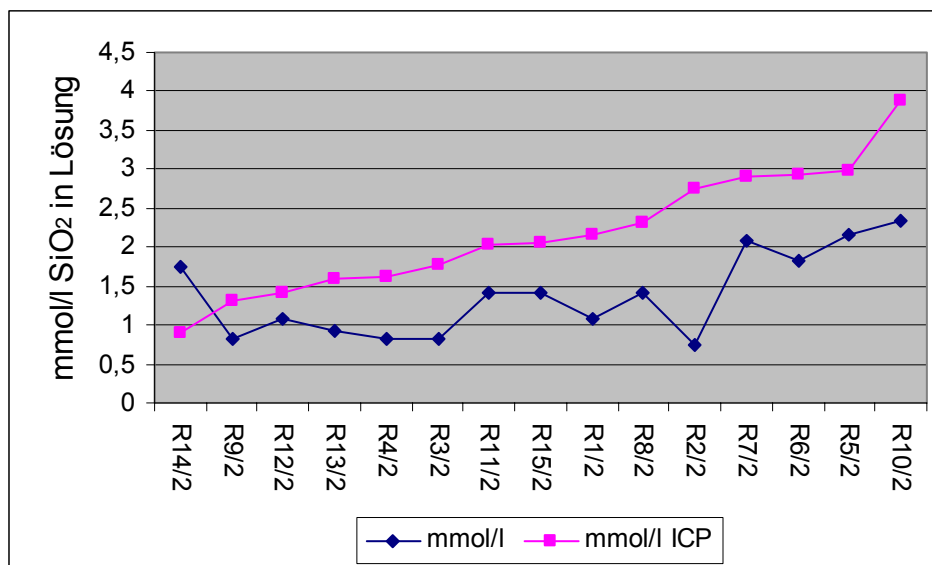


Bild 8.3: Vergleich der aus Massenverlust und ICP ermittelten Endkonzentrationen an  $\text{SiO}_2$  in Lösung nach 2 Jahren Lagerung der Proben in KOH-Lösung (pH 13,3; 20°C)

Die mit Hilfe von ICP-AES ermittelten Konzentrationen an  $\text{SiO}_2$  in Lösung sind im Durchschnitt um den Faktor 1,5 höher als die aus den Massenverlusten ermittelten Konzentrationen. Es scheint also einen systematischen Fehler zu geben, der in der unterschiedlichen Messmethodik oder wie vorher angenommen in der mangelnden Trocknung der Proben begründet sein kann.

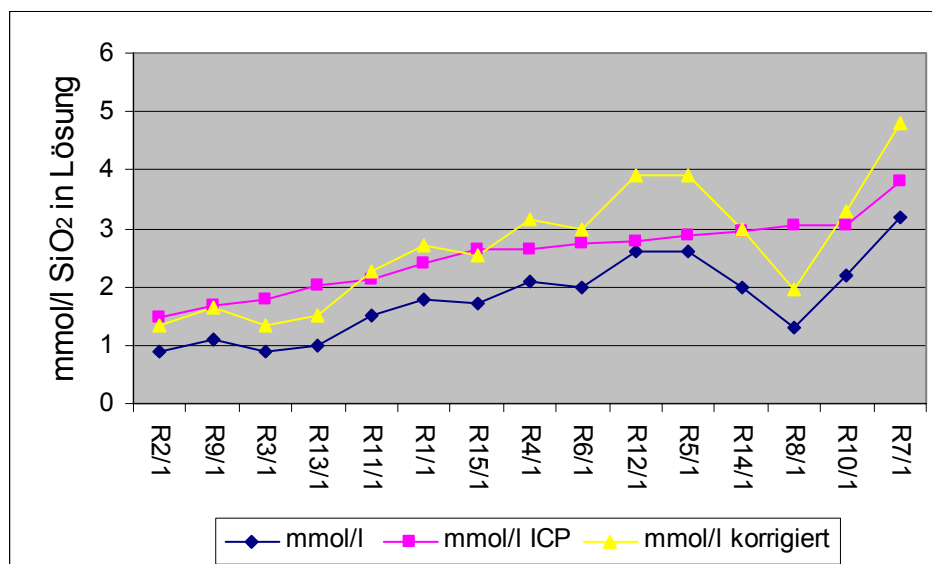


Bild 8.4: Vergleich der Endkonzentrationen an  $\text{SiO}_2$  aus Massenverlust, ICP-AES und aus Massenverlust mit dem Faktor 1,5 multipliziert nach 2 Jahren Lagerung der Proben in KOH-Lösung (pH 14; 20°C)

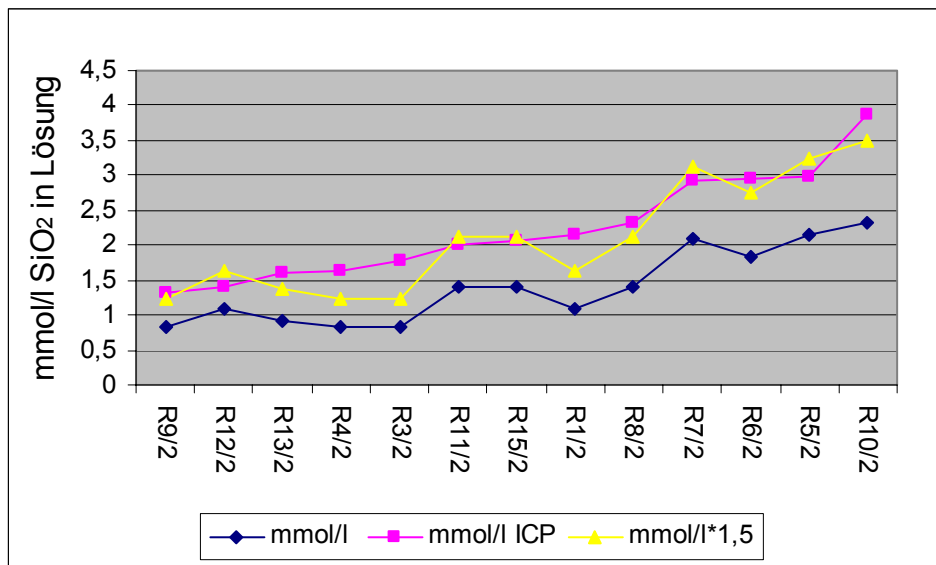


Bild 8.5: Vergleich der Endkonzentrationen von  $\text{SiO}_2$  in Lösung aus Massenverlust, ICP-AES und aus Massenverlust mit dem Faktor 1,5 multipliziert nach 2 Jahren Lagerung der Proben in KOH-Lösung (pH 13,3; 20°C)

Betrachtet man die korrigierten Werte der aus den Massenverlusten ermittelten  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen, so kann man nach (8.2) (wenn die aus ICP-AES ermittelten Konzentrationen dem Erwartungswert entsprechen) die mittlere Abweichung  $\rho$  vom Erwartungswert berechnen.

$$\frac{\sum_i x_{i(\text{ICP})} - x_{i(\text{dM})}}{i} = \rho \quad (8.2)$$

Die mittlere Abweichung vom Erwartungswert unter Berücksichtigung aller Proben beträgt bei pH 13 0,105 mmol/l und bei pH 14 -0,155 mmol/l.

Um vergleichbare und reproduzierbare Aussagen über den Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Löslichkeit treffen zu können, müssen primär alle übrigen Einflussfaktoren ausgeschaltet werden. Zu diesem Zweck werden die Proben in Gruppen aufgeteilt und für die Betrachtung der Mikrostruktur primär nur reine Quarze verwendet. Es handelt sich hierbei um die Proben R1, R3, R5, R7 und R10 (Tabelle 11.13). Alle anderen Proben enthalten in geringen Mengen Calcit und/oder Feldspat. Ein Vergleich der Massenverluste (bzw. Endkonzentrationen) mit nur einer der beiden mikrostrukturellen Werte führt nicht zum Ziel. Daher ist es notwendig, die Kristallitgrößen- und Strain-Werte in geeigneter Weise zu verknüpfen, wobei beachtet werden muss, dass die Effekte einer Vergrößerung der Werte gegenläufig sind. Große Kristallitgrößen führen zu geringerer Löslichkeit, große Strain-Werte zu erhöhter Löslichkeit. d.h. sie verhalten sich reziprok.

RMS verhält sich wie  $x/\text{cry}$ .

Da die gemessenen Werte für die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  aller Proben im Bereich zwischen 0 und 9 mmol/l lagen, sollten die Ergebnisse der Gleichung, die hier entwickelt werden soll in der gleichen Größenordnung liegen. Deshalb wird bei dem Ausdruck  $x/\text{cry.}$   $x=1000$  gewählt. Der erste Term der Gleichung gewichtet Strain und Kristallitgröße gleich.

$$\left( \text{RMS} + \frac{1000}{\text{cry.}} \right) : 2 = [\text{SiO}_2] (\text{mmol/l}) \quad (8.3)$$

Ein Vergleich der mit Gleichung (8.3) berechneten Werte für die Konzentration von  $\text{SiO}_2$  in Lösung und der Werte, die man aus den Messungen erhält zeigte, dass ein weiterer Term eingefügt werden muss, der einen stärkeren Einfluss der Kristallitgröße berücksichtigt. Man erhält Gleichung (8.4).

Mit Hilfe von Gleichung (8.4) ist es möglich, auf Basis der Mikrostrukturdaten die Endkonzentration von  $\text{SiO}_2$  in Lösung näherungsweise zu berechnen.

$$\left[ \left( \text{RMS} + \frac{1000}{\text{cry.}} \right) / 2 \right] - \left( \frac{4}{1000 / \text{cry.}} \right) = [\text{SiO}_2] (\text{mmol/l}) \quad (8.4)$$

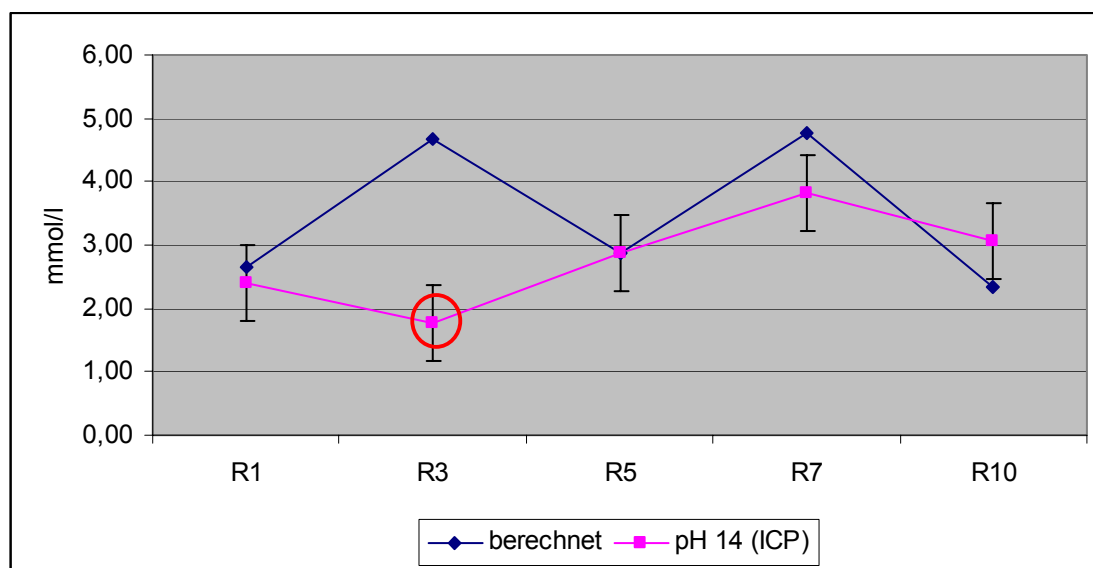


Bild 8.6: nach Gleichung (8.4) berechnete und per ICP gemessene Endkonzentrationen von  $\text{SiO}_2$  in Lösung nach 2 Jahren Lagerung von reinen Quarzproben in KOH-Lösung (pH14; 20°C)

Wie in Bild 8.6 zu sehen, ist die Übereinstimmung der aus den Mikrostrukturdaten ermittelten Werte und der aus den ICP-AES-Ergebnissen berechneten unterschiedlich gut. Während die

Übereinstimmung bei R1, R5 und R10 innerhalb der Fehlergrenze, die durch die Messgenauigkeit gegeben ist, sehr gut ist, ist sie bei R7 etwas schlechter und bei Probe R3 ist kein Zusammenhang mit dem errechneten Wert zu erkennen. Betrachtet man die Mikrostrukturwerte, so ist zu erkennen, dass die Berechnung mit Hilfe der Gleichung (8.4) für die Probe R7 mit einem hohen Strain-Werten von über 3% kein optimales Ergebnis liefert. Die Gleichung müsste eventuell für hohe Strain-Werte weiter verfeinert werden, was nur möglich ist, wenn eine ausreichende Menge an Messergebnissen vorliegt. Um das Verhalten von Probe R3 zu verstehen, ist es nötig die weiteren Untersuchungen (insbesondere Dünnschliffmikroskopie) mit einzubeziehen. Dabei kann festgestellt werden, dass der Stein an sich sehr inhomogen war. d.h. die für die einzelnen Untersuchungen verwendeten Steinproben hatten unterschiedliche Eigenschaften, was eine Einordnung des Steins auf der Basis der mikrostrukturellen Untersuchungen nicht möglich macht. Eine Übersicht der berechneten und gemessenen Werte aller Proben (ohne R2 und R3, die sich nicht in erwarteter Weise verhalten) zeigt, dass Formel (8.4) zumindest eine näherungsweise Berechnung auf Basis der Mikrostrukturdaten ermöglicht.

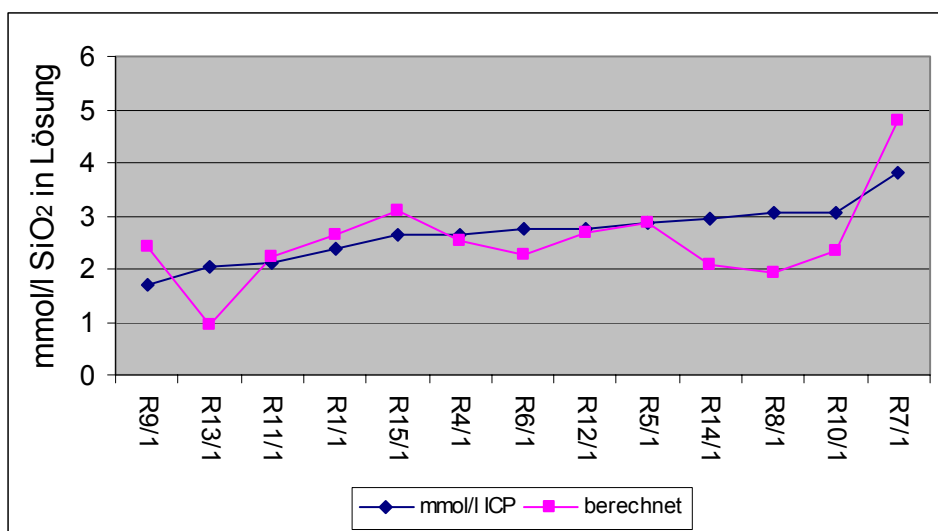


Bild 8.7: Vergleich der per ICP ermittelten und aus Mikrostrukturdaten berechneten  $\text{SiO}_2$  Konzentrationen nach 2 Jahren Lagerung der Proben in KOH Lösung (pH 14, 20°C)

Da die Endwerte der Massenverluste nicht zuverlässig sind, soll ermittelt werden, ob die Korrelation zwischen der Steigung der Löslichkeitskurven und der Mikrostruktur möglich ist. Das würde gleichzeitig ermöglichen festzustellen, in welchem Zeitraum bei weitestgehend statischen Bedingungen welche Mengen  $\text{SiO}_2$  in Lösung gehen können sowie eine Extrapolation auf einen späteren Zeitpunkt zulassen. Das ist natürlich nur möglich, solange die Lösungsreaktion noch weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Eine Voraussage, bei welchen Konzentrationen die Reaktion zum Stillstand kommt, kann so nicht getroffen werden. Bild 8.8 zeigt einen Vergleich von vier verschiedenen aus den Lösungsversuchen sowie aus den Untersuchungen der Mikrostruktur erhaltenen Werten für eine Reihe von Rheinkiesproben, bei denen diese Werte zugänglich und nicht von anderen Effekten überlagert waren.



Zum besseren Verständnis werden die Werte, die im Bild dargestellt sind sowie der Weg, auf dem sie ermittelt wurden näher erläutert.

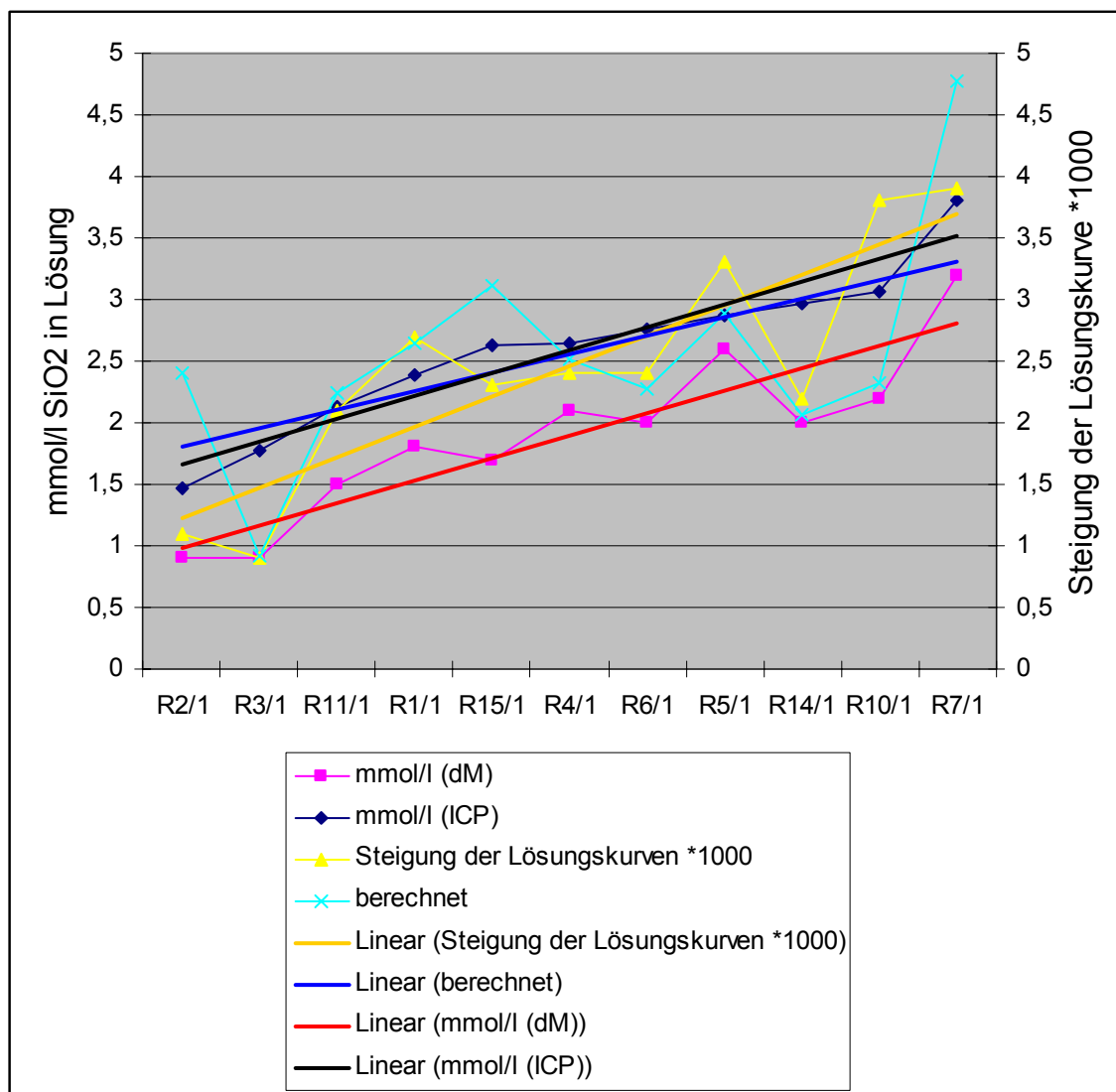


Bild 8.8: Vergleich gemessener und berechneter Werte für die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$

- mmol/l (dM): Die Menge  $\text{SiO}_2$ , die auf Grundlage der Massenverlust pro Liter KOH-Lösung in Lösung gegangen sein müsste.

Da die Versuchsansätze je 20 ml Lösung enthielten, wurde der Messwert für den Massenverlust mit 50 multipliziert, um den Massenverlust pro Liter zu erhalten. Dieser wird dann in mmol umgerechnet.  $\text{SiO}_2$  hat eine Molmasse von 60,1 g/mol entsprechend 60,1 mg/mmol. Der Massenverlust pro Liter geteilt durch 60,1 ergibt die Molmenge an  $\text{SiO}_2$  pro Liter Versuchslösung. Dabei muss natürlich berücksichtigt werden, dass es sich bei dieser Angabe nicht um in dieser Form vorhandenes  $\text{SiO}_2$  sondern um ein Moläquivalent handelt, da nicht sicher bestimmt werden kann, in welcher Form  $\text{SiO}_2$  in der Lösung vorliegt (Mono- Polykieselsäure oder deren Anionen). Jedenfalls wird damit gleichzeitig beschrieben, wie viel  $\text{SiO}_2$  aus der Probe in Lösung gegangen

ist. Die Untersuchung der Massenverluste berücksichtigt nicht, dass gegebenenfalls andere Phasen (Feldspat) in Lösung gegangen sind. Allerdings liegen diese bei den Stressquarzen auch nur in wenigen Proben und nur in so geringen Mengen vor, dass das nicht ausschlaggebend sein dürfte.

- mmol/l (ICP): Die Menge  $\text{SiO}_2$ , die auf Grundlage der Bestimmung des Si-Gehaltes pro Liter KOH-Lösung berechnet wurde.

Am Ende des Versuchszeitraumes wurde eine quantitative Untersuchung auf Silicium an allen Versuchslösungen durchgeführt (Tabelle 11.17). Das Messergebnis wurde in mg/l angegeben. Um eine mit der oberen Untersuchung vergleichbare Angabe des Ergebnisse zu haben, wurde ebenfalls auf mmol/l  $\text{SiO}_2$  umgerechnet. Da Si eine Molmasse von 28,1 g/mol hat, muss das Messergebnis in mg/l lediglich durch 28,1 geteilt werden, um die Angabe in mmol/l zu erhalten. Da ein Mol  $\text{SiO}_2$  genau ein Mol Si enthält, hat man damit sofort das Ergebnis für die Menge  $\text{SiO}_2$  in mmol/l in Lösung, wie sie über ICP-AES ermittelt werden kann.

- Steigung der Lösungskurven \*1000: Im Anhang (Bild 11.1 bis 12.113) sind die Lösungskurven für alle Proben angegeben. Die Steigungen der Kurven der Rheinkiesproben werden hier mit den anderen Werten in Relation gesetzt, um festzustellen, ob die Steigungen (auch in Abhängigkeit von der Mikrostruktur) geeignet sind, die Empfindlichkeit der Proben gegenüber basischer Lösung angemessen zu beschreiben. Das gäbe die Möglichkeit eine Extrapolation der gelösten Menge  $\text{SiO}_2$  auf einen späteren Zeitpunkt durchzuführen. Interessant ist dabei, dass die Trendlinie für die Werte der Steigungskurven und für die der  $\text{SiO}_2$  Konzentration in mmol/l fast übereinander liegen.

$$\text{SiO}_2(\text{mmol/l(ICP)}) \approx \text{Steigung(Lösungskurve)} * 1000 \quad (8.5)$$

Dieser Zusammenhang gilt natürlich nur bei gleicher Temperatur.

- berechnet: Hier ist der aus den Mikrostrukturdaten nach Gleichung (8.4) berechnete Wert für die Konzentration von  $\text{SiO}_2$  in mmol/l gemeint, wobei  $\text{SiO}_2$  natürlich auch hier als Moläquivalent gemeint ist.

Nicht ganz so eindeutig sind die Ergebnisse bei den anderen untersuchten Quarzproben. Bei den Stressquarzen B und W sind die Massenverluste deutlich geringer als bei den Proben R und O, so dass die Streuung bei den einzelnen Messergebnissen teilweise größer ist als die Effekte, die verglichen werden sollen. Auf den ersten Blick hat man den Eindruck, es gäbe überhaupt keine Korrelation zwischen den einzelnen Ergebnissen. Wie in Bild 8.9 zu sehen, sind die Streuungen erheblich. Die berechneten Werte zeigen eine gute Korrelation mit etwa der Hälfte der Stressquarzproben. Die übrigen sind in ihrem Verhalten so nicht zuzuordnen. Dafür gibt es eine Reihe von Gründen.

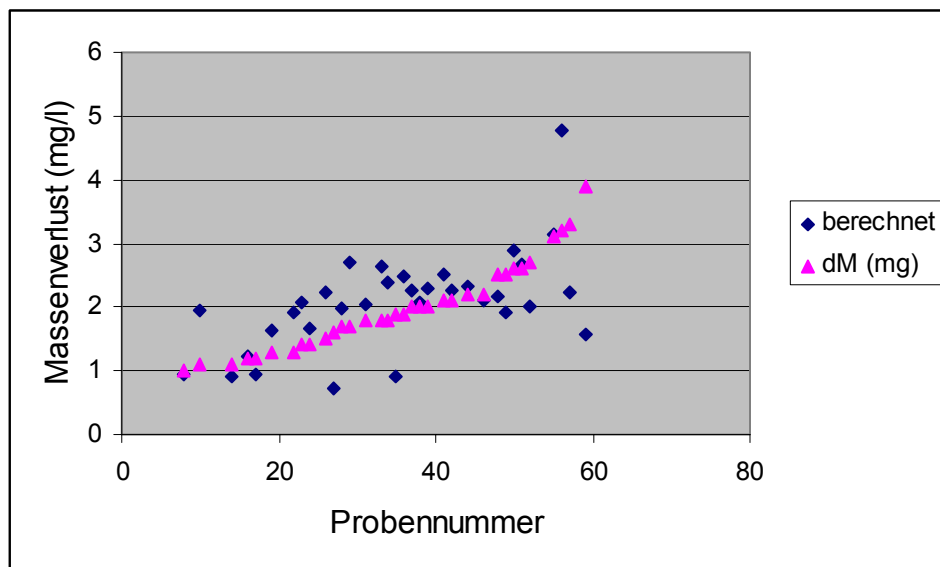


Bild 8.9: Zusammenhang zwischen Massenverlust von Quarzproben nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung (pH14, 20°C) und aus den Mikrostrukturdaten berechneten Löslichkeitswerten

- Inhomogener Stein: Wie schon vorher beschrieben kam es bei einigen Steinen zu dem Effekt, dass die verschiedenen Probestücke, die für die unterschiedlichen Untersuchungen gewonnen wurden nicht einheitlich waren. Das führt zu großen Diskrepanzen im Verhalten der einzelnen untersuchten Stücke. Die Messergebnisse können einander nicht sinnvoll zugeordnet werden. Zum Teil ließ sich das mit Hilfe der lichtmikroskopischen Untersuchungen nachweisen.
- geringe Unterschiede in Mikrostruktur und Löslichkeit: Wenn die Proben sich in ihrer Mikrostruktur bzw. ihrer Löslichkeit nur gering unterscheiden, so ist der Fehler durch die verschiedenen Messverfahren gegebenenfalls größer als die Unterschiede der einzelnen Steine. Eine sinnvolle Einordnung nach steigender Empfindlichkeit kann dann nicht getroffen werden.
- nicht erfasste Fehler bei der Versuchsdurchführung: dank guter Dokumentation während des gesamten Versuchszeitraumes dürfte das nur einen geringen Einfluss haben. Systematische Fehler, wie zu niedrig gemessene Gewichtsverluste wegen zu feuchter Proben konnten festgestellt und eliminiert werden. Abkratzen oder Abbröckeln von Steinstückchen wurde ebenfalls dokumentiert, quantifiziert und vor der Auswertung soweit möglich korrigiert. Nicht erfasste Fehler dürften nur einen geringen Einfluss auf die Streuung der Ergebnisse haben.
- gegenläufige Mikrostrukturdaten: wenn die beiden bestimmten Mikrostrukturdaten gegenläufig sind, d.h. große Kristallitgrößen (unempfindlich) und großer RMS-strain (empfindlich) bzw. umgekehrt, dann versagt die Berechnung der theoretischen Löslichkeit der Steine. Auf den ersten Blick gibt es keinen schlüssigen Zusammenhang zwischen den gemessenen und berechneten Werten.

Bei genauerer Betrachtung der Versuchsergebnisse stellte sich aber ein weiterer interessanter Zusammenhang heraus. Sortiert man die Proben, die in Bild 8.9 nicht zuzuordnen sind so, dass man jeweils die mit weitestgehend gleichen Kristallitgrößen betrachtet, so ist eine Einordnung innerhalb der Gruppe nach unterschiedlichen RMS-strain Werten möglich.

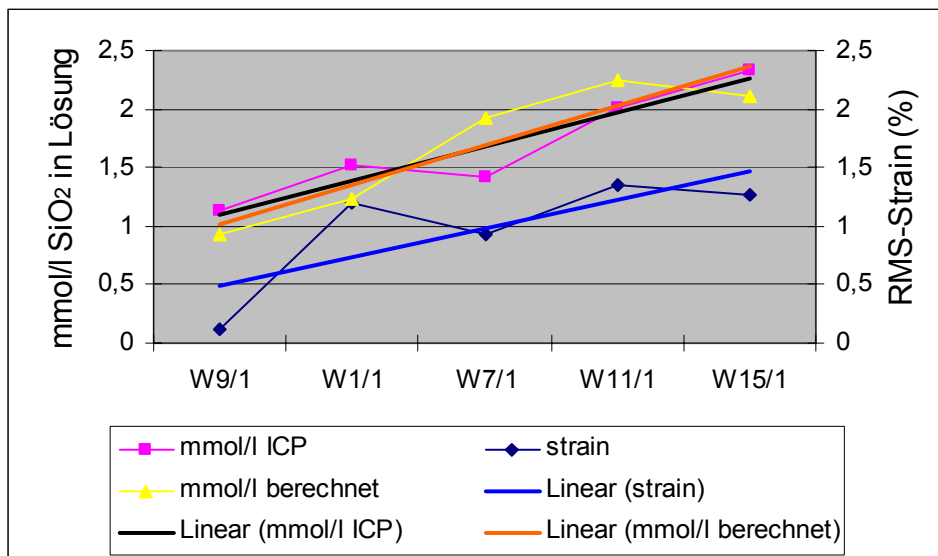


Bild 8.10: Vergleich von RMS-Strain und Konzentrationen an  $\text{SiO}_2$  in mmol/l von Stressquarzproben mit ähnlichen Kristallitgrößen (215 nm bis 290 nm) nach zwei Jahren Lagerung in KOH-Lösung (pH14, 20°C)

Bild 8.10 zeigt die Konzentration an  $\text{SiO}_2$  in mmol/l einmal auf Basis der ICP-AES-Ergebnisse und einmal nach Gleichung (8.4) berechnet. Bei ähnlichen Kristallitgrößen (in diesem Fall zwischen 215 nm und 280 nm) steigt die Löslichkeit mit zunehmendem RMS-Strain Wert. Für den folgenden Vergleich wurden aus allen Proben reine Quarze ausgewählt, die ähnliche Kristallitgrößen haben und unterschiedliche RMS-Strain Werte. Man erhält wie erwartet den in Bild 8.11 dargestellten Zusammenhang. Mit steigenden RMS-Strain Werten ist deutlich ein Anstieg der Löslichkeit erkennbar.

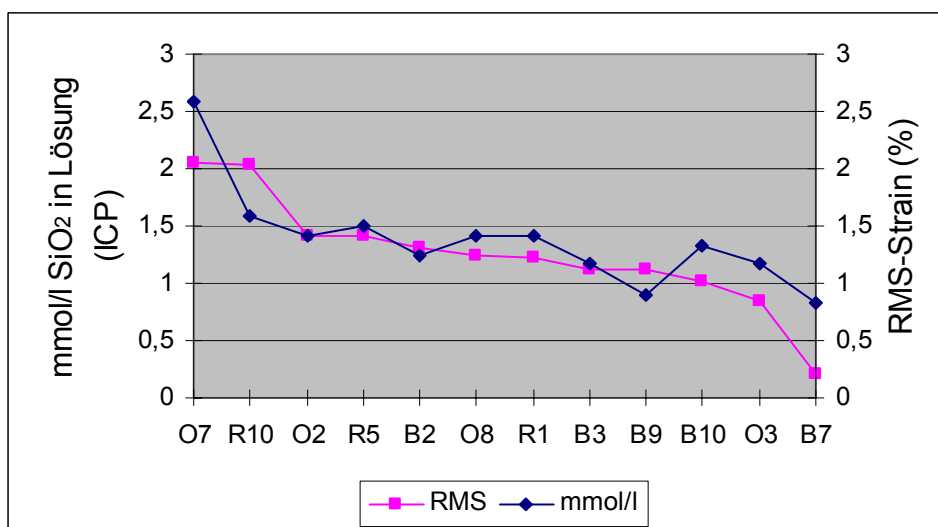


Bild 8.11: Zusammenhang zwischen RMS-Strain und Endkonzentrationen von  $\text{SiO}_2$  von Proben mit ähnlicher Kristallitgröße

### 8.1.2 Kieselkalk

Vergleicht man die Massenverluste der Kieselkalke mit ihren mikrostrukturellen Parametern, so erhält man für die Kristallitgrößen wie auch für die RMS-Strain-Werte eindeutige Zusammenhänge. Mit zunehmender Kristallitgröße nimmt die Löslichkeit ab, mit zunehmenden RMS-Strain-Werten nimmt sie zu. Der Zusammenhang ist nicht linear.

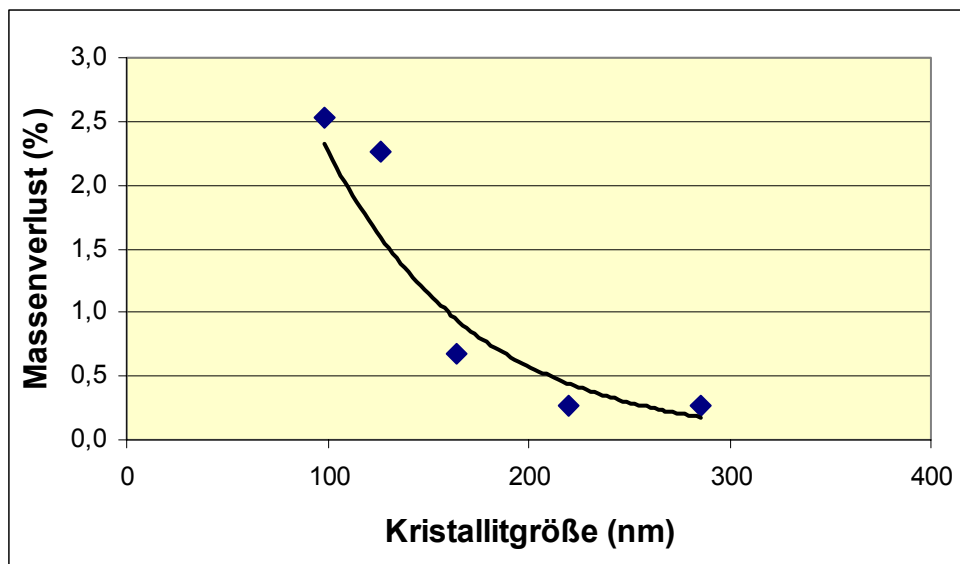


Bild 8.12: Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Massenverlust von Kieselkalkproben nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung bei pH 14

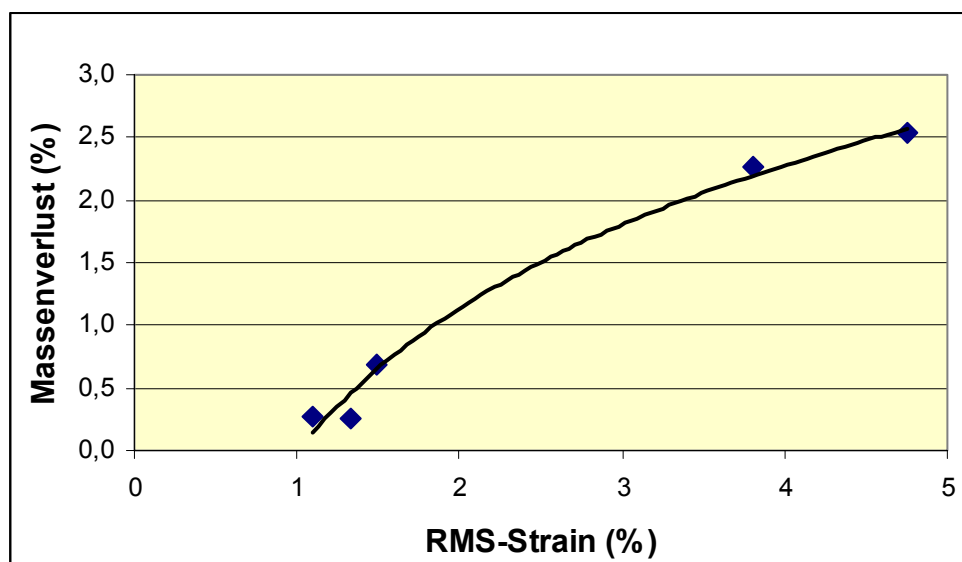


Bild 8.13: Zusammenhang zwischen RMS-Strain und Massenverlust von Kieselkalkproben nach 2 Jahren Lagerung in KOH-Lösung bei pH 14

Aufgrund der Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen ist es möglich, für jede Probe eine Grenzkonzentration bei dem jeweiligen pH-Wert zu extrapolieren.

Tabelle 8.16: Extrapolierte Grenzkonzentrationen

Probe	pH 13,3	pH 14
	SiO <sub>2</sub> [mmol/l]	SiO <sub>2</sub> [mmol/l]
P18	7,2	7,8
P20	7,9	7,74
P21	3,08	2,52
P19	1,5	1,25
P17	1,58	1,8

Wie bei den Stressquarzen ist es auch hier unter Verwendung der Gleichung (8.4) möglich auf Basis der Mikrostrukturdaten die Löslichkeit der Proben zu berechnen. In der Gleichung bedeutet RMS den berechneten RMS-Strain,  $\text{cry.}$  die berechnete Kristallitgröße und  $[\text{SiO}_2]$  die Menge an gelöstem SiO<sub>2</sub> in mmol/l. Nachdem, wie in Kapitel 6.1.3 beschrieben, der Kristallitgrößenwert mit einem Fehler von ca.  $\mu 10$  nm behaftet ist, wirkt sich der Fehler in der Formel (8.4) in der Weise aus, dass das Endergebnis mit einem Fehler von  $\mu 0,6$  mmol/l behaftet ist. Bild 8.14 und Bild 8.15 zeigen den Zusammenhang zwischen berechneten und gemessenen Werten bei beiden pH-Werten. Dabei wird der Fehler, der sich aus dem Fehler bei der Bestimmung der Kristallitgrößen ergibt als Fehlerbalken eingezeichnet. Bei pH 13,3 ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten zu erkennen. Für pH 14 ist die Übereinstimmung weniger gut. Ursache hierfür dürfte die Inhomogenität des Probenmaterials sein. Durch die starken Abweichungen ist es nicht möglich, in die Gleichung einen Term einzubringen, der den pH-Wert berücksichtigt, obwohl zumindest bei den stärker löslichen Proben eine schlüssige pH-Abhängigkeit zu beobachten ist.

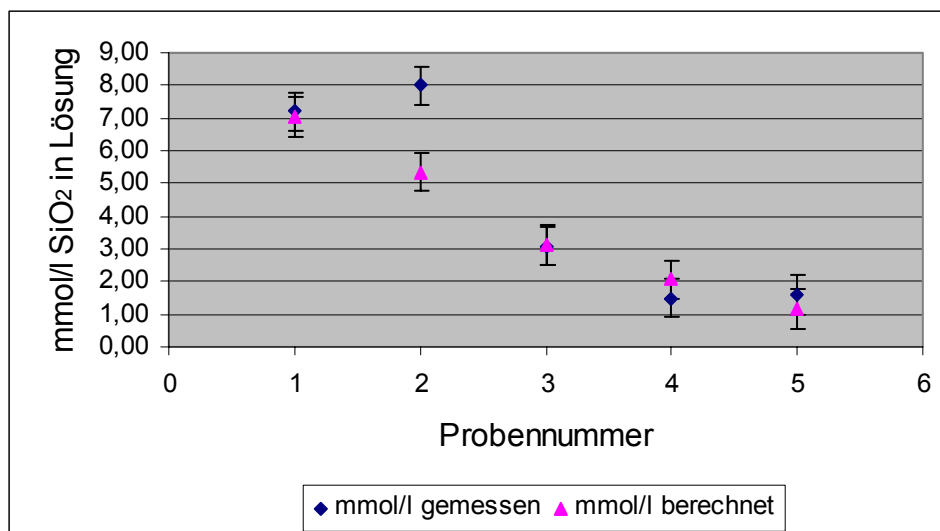


Bild 8.14: Grenzkonzentration von  $\text{SiO}_2$  in mmol/l nach 2 Jahren Lagerung der Kieselkalkproben in KOH-Lösung (pH 13,3; 20 °C)

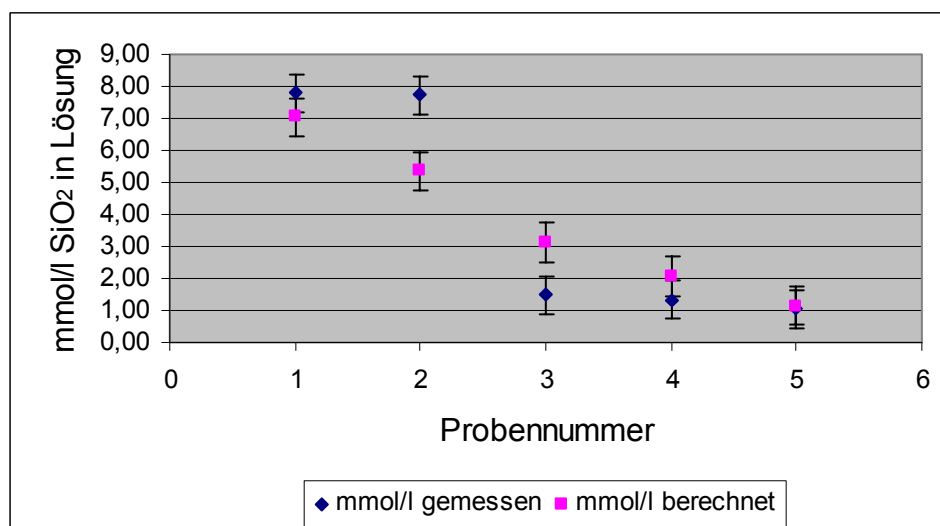


Bild 8.15: Grenzkonzentration von  $\text{SiO}_2$  in mmol/l nach 2 Jahren Lagerung der Kieselkalkproben in KOH-Lösung (pH 14; 20 °C)

### 8.1.3 Kieselchiefer

Alle untersuchten Kieselchieferproben enthalten geringe Mengen an Tonmineralien oder Feldspat. Sie können röntgenographisch nur qualitativ erfasst werden, da für eine quantitative Analyse die Signalintensitäten dieser mineralischen Phasen nicht ausreichen. Erkennbar sind diese Minerale nicht nur in den Röntgendiagrammen sondern auch unter dem Lichtmikroskop. Die untersuchten Kieselchiefer zeigen nicht die erwartete Abhängigkeit der Löslichkeit von der Mikrostruktur. Auffällig ist, dass die Probe (P14) mit der geringsten Kristallitgröße und dem größten Strainwert vergleichsweise unempfindlich ist. Die anderen Proben unterscheiden sich in Kristallitgröße und Strain nur wenig, zeigen aber dennoch deutlich unterschiedliches Lösungsverhalten. Das weist darauf hin, dass in diesem Fall Parameter (wie z.B.

mineralischer Phasenbestand) den Effekt der Mikrostruktur deutlich überwiegen. Es war nicht möglich festzustellen, was die Ursache für das unterschiedliche Verhalten war. Es liegt allerdings nahe anzunehmen, dass die Ursache zum einen in strukturellen Eigenschaften liegt, die durch Röntgenbeugung nicht erfasst werden können, und zum anderen in der Zusammensetzung der Steine. Auch wenn sie nur sehr geringe Mengen an Tonmineralen oder Feldspat enthalten, kann das auf die Löslichkeit Auswirkungen haben, insbesondere, wenn diese Materialien in den Steinen nicht homogen verteilt sind und es so zu Diskrepanzen im Verhalten der Proben kommt, wie es bei P7 und P14 (niedrigere Löslichkeit bei höherem pH-Wert) zu sehen ist.

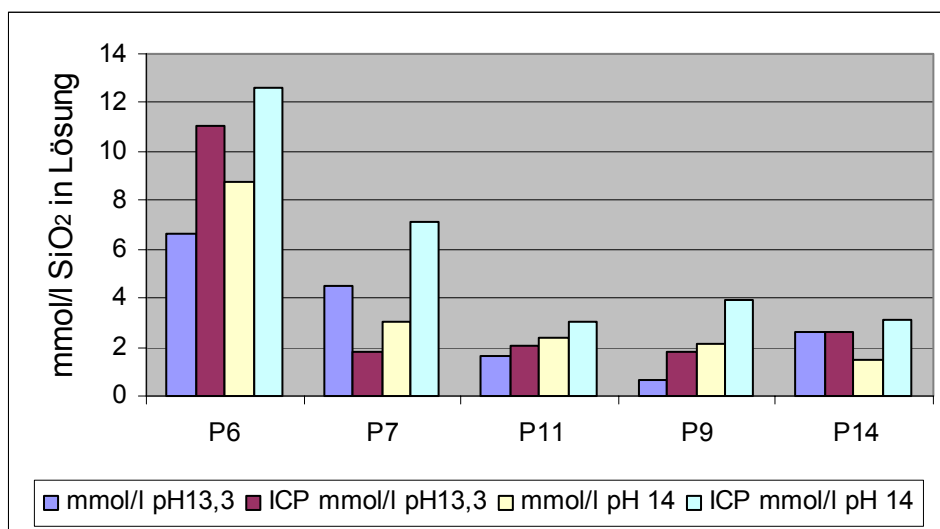


Bild 8.16:  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Lösung, aus Massenverlust berechnet (mmol/l) und gemessen (ICP)

#### 8.1.4 Grauwacke

Bei den untersuchten Grauwacken ist ein Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur des Quarzes und der Empfindlichkeit der Steine gegenüber basischen Lösungen nicht zu erkennen. Auch hier scheinen andere Parameter, wie die mineralogische oder chemische Zusammensetzung den Effekt der Mikrostruktur bei weitem zu überwiegen. Das wird dadurch deutlich, dass die Probe mit der geringsten Kristallitgröße von Quarz hier wieder die geringste Empfindlichkeit zeigt, während die Probe mit der höchsten Empfindlichkeit gleichzeitig auch die größte Kristallitgröße für Quarz hat. Da es nicht möglich war die RMS-strain Werte zu bestimmen, kann nicht sicher gesagt werden, dass die Mikrostruktur keinen Einfluss hat, aber es ist sehr wahrscheinlich, dass dieser Einfluss durch andere Faktoren deutlich überwogen wird. Gut erkennbar ist wieder die höhere Empfindlichkeit bei höherem pH-Wert. Einzige Ausnahme ist P14, was auch hier wieder in Unterschieden der untersuchten Gesteinsstücke, die zwar von einer Steinprobe stammen, aber dennoch nicht gleich sind, begründet ist.



Für eingehende Untersuchungen an Grauwacken (ohne Berücksichtigung von Kristallitgröße und Strain) wird auf die Arbeiten von Hüniger (73; 74) verwiesen.

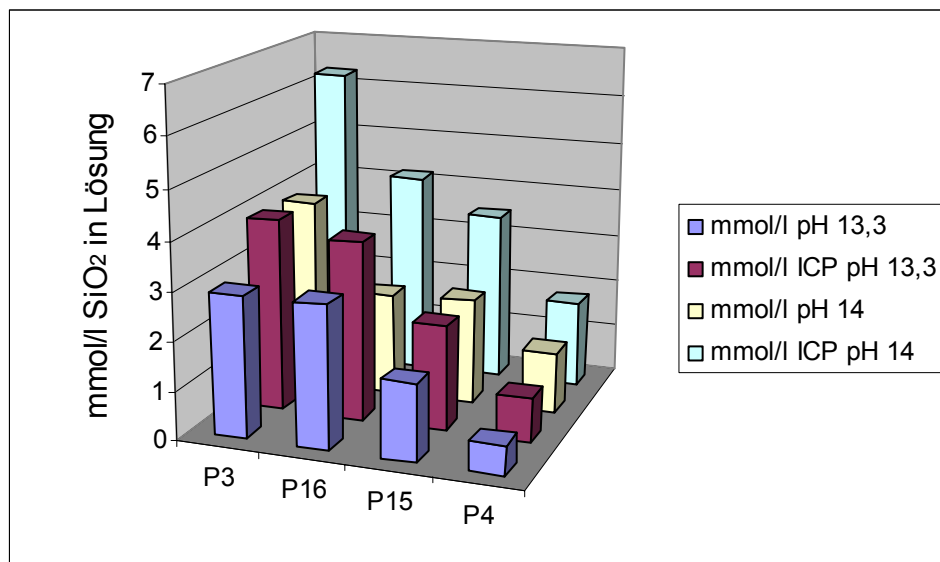


Bild 8.17: SiO<sub>2</sub> Endkonzentrationen in Lösung aus Massenverlust und ICP ermittelt, nach 2 Jahren Lagerung der Grauwacke-Proben in KOH-Lösung

### 8.1.5 Porphyr

Nachdem die Porphyr-Proben in ihrer Zusammensetzung sehr unterschiedlich sind (siehe Kapitel 7.5.3), ist ein einfacher Zusammenhang zwischen Kristallitgröße, Strain und Massenverlust nicht unbedingt zu erwarten. Dennoch wurde zumindest qualitativ bei drei der vier Proben eine gute Korrelation zwischen den Parametern RMS-strain, Massenverlust und in der nach Beendigung des Lösungsversuches in der Lösung bestimmten Menge an Silizium gefunden. Der Einfluss von RMS-strain scheint den der Kristallitgrößen – die sich wenig unterscheiden – bei weitem zu überwiegen. Die Probe 26 mit einem sehr kleinen Strain-Wert und auch der kleinsten Kristallitgröße ist nicht einfach einzuordnen. Die beiden Parameter haben gegenläufige Effekte. Geringer Strainwert bedeutet geringe Empfindlichkeit, kleine Kristallitgröße erhöhte Empfindlichkeit. Um einen quantitativen Zusammenhang dieser beiden Effekte zu bestimmen, reicht hier die Anzahl der Messungen nicht aus. Außerdem müssten die unterschiedlichen mineralogischen Zusammensetzungen berücksichtigt werden sowie der Umstand, dass die Proben inhomogen sind. Bemerkenswert ist jedenfalls, dass auch bei diesen Proben mit einem Quarzgehalt zwischen 26% und 40% ein deutlicher Einfluss der Mikrostruktur zu erkennen ist.

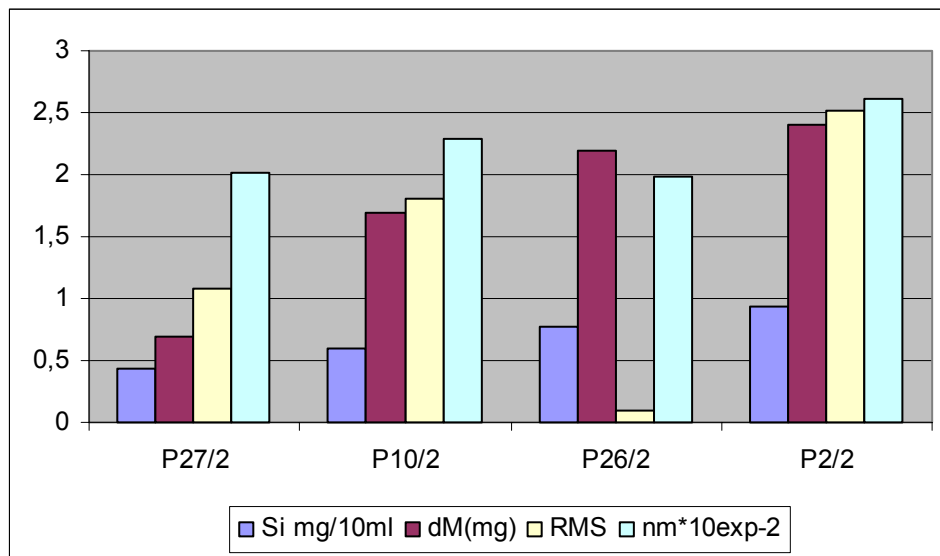


Bild 8.18: Zusammenhang verschiedener Messergebnisse (die Angabe in nm bezieht sich auf die Kristallitgröße)

Ein Vergleich der Massenverluste bei verschiedenen pH-Werten zeigt auch hier, dass diese bei pH 14 höher als bei pH 13,3 sind. Ein klarer qualitativer Zusammenhang ist auch bei den aus den Massenverlusten berechneten  $\text{SiO}_2$ -Gehalten in Lösung und den mit ICP bestimmten Gehalten zu erkennen. Die mit ICP bestimmten Gehalte liegen allerdings immer höher als die aus den Massenverlusten berechneten. Ein Korrekturfaktor, der dem Rechnung trägt, konnte nicht bestimmt werden, da der Fehler zwar systematisch zu hoch ist, aber mit einer zufälligen zusätzlichen Unsicherheit behaftet ist.

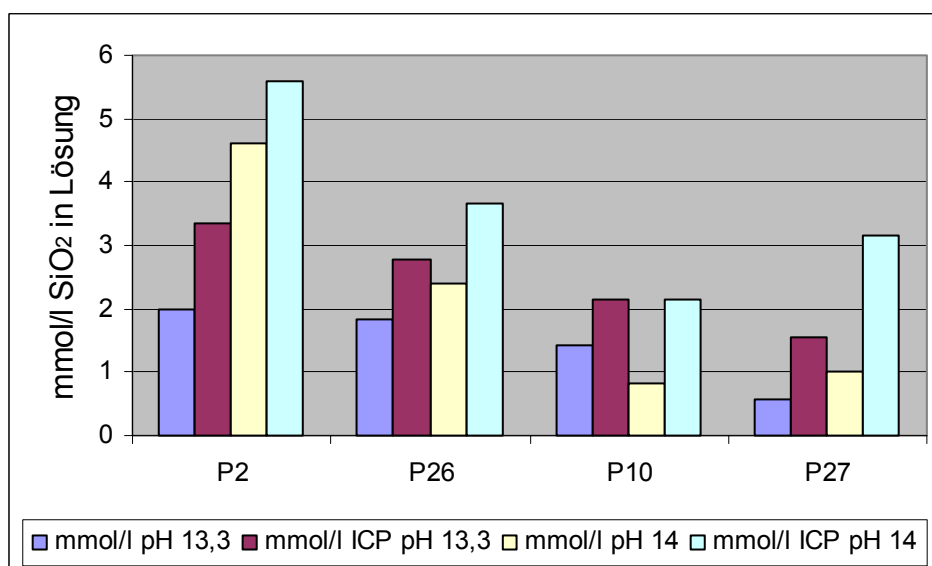


Bild 8.19:  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Lösung, aus Massenverlust berechnet (mmol/l) und gemessen (ICP)

Wie in Bild 8.19 zu sehen ist, ist für Gestein P10 der Massenverlust und somit der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Lösung bei pH 14 kleiner als bei pH 13,3. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass das Gesteinsstück mit der Bezeichnung P10/2 eine Kluft mit sehr feinem Material (wenig

dichtem Feldspat) zeigt, das stark angelöst ist. Ein derartiger empfindlicher Bereich ist bei der Probe P10/1 nicht zu sehen (vgl. Auswertung Lichtmikroskop).

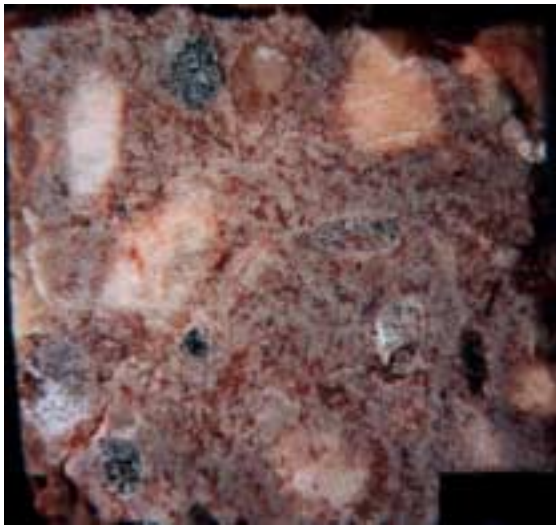


Bild 8.20: Probe P10/1 nach Lagerung in KOH

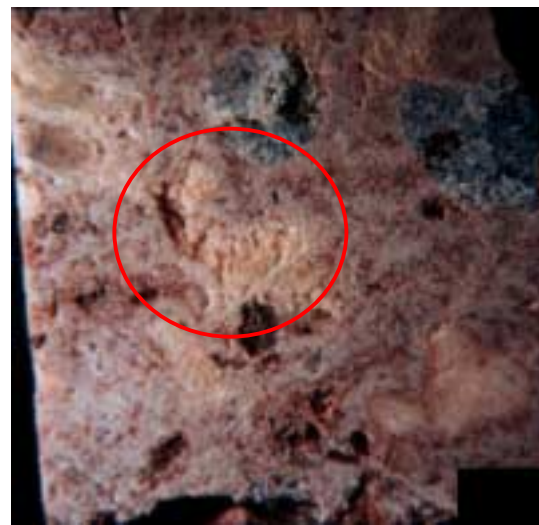


Bild 8.21: Probe P10/2 nach Lagerung in KOH

### 8.1.6 Quarzit

Beim Quarzit zeigt - wie erwartet- die Probe P22 mit der geringsten Kristallitgröße die höchste Empfindlichkeit. Weniger eindeutig ist der Effekt bei den beiden anderen Proben. Hier erklärt die Mikrostruktur alleine das Verhalten nicht. Betrachtet man aber die Mikroskopaufnahmen, so stellt man fest, dass P24 (Bild 8.23) eine feinere und wohl auch dichtere Matrix hat als P23 (Bild 8.22), was ebenfalls Auswirkung auf die Löslichkeit haben kann.

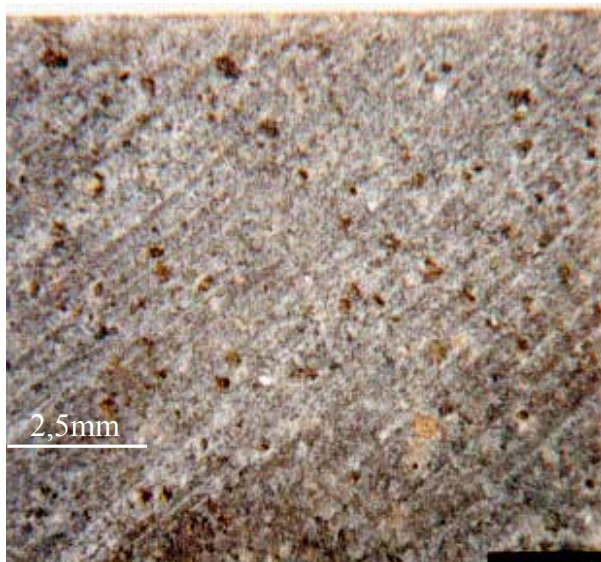


Bild 8.22: Mikroskopaufnahme der Probe P23

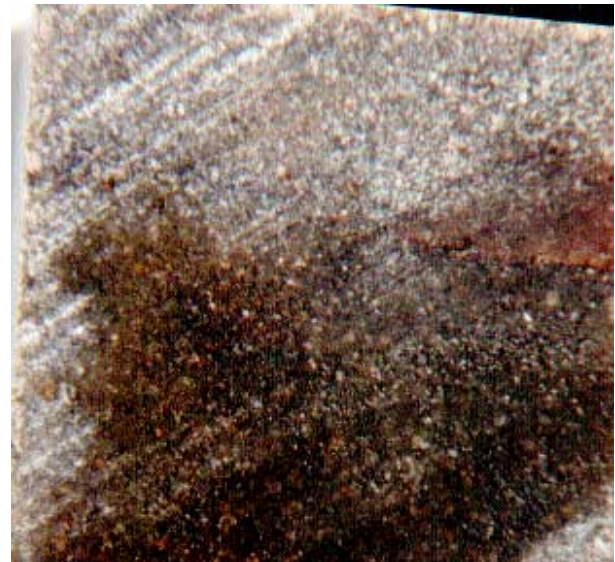


Bild 8.23: Mikroskopaufnahme der Probe P24

Wie bei allen anderen Proben ist der mit ICP bestimmte Si-Gehalt höher als der über den Massenverlust ermittelte, was zum einen an der Messtechnik liegen kann. Ein weitere Grund

könnte sein, dass die Proben vor dem Wiegen möglicherweise nicht ganz trocken waren, so dass der Massenverlust systematisch zu niedrig bestimmt wurde.

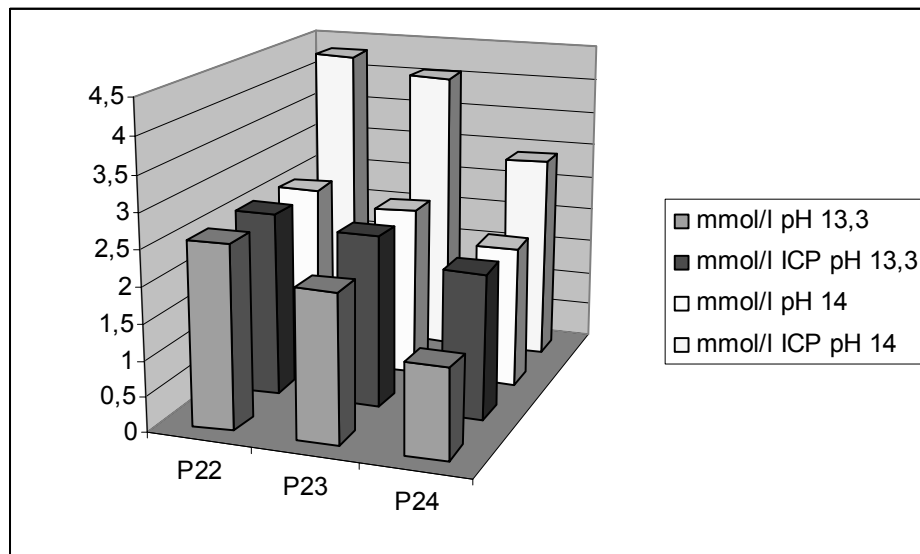


Bild 8.24: SiO<sub>2</sub>-Gehalt in Lösung mittels Massenverlust und ICP bestimmt nach 2 Jahren Lagerung der Quarzitproben in KOH-Lösung (20°C)

## 9 Ergebnisse und Ausblick

### 9.1 pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von $\text{SiO}_2$

Dass die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  mit steigendem pH-Wert zunimmt ist allgemein bekannt [24; 75; 2]. In welchem Maß sie ansteigt, ist, speziell für pH-Werte  $> 12$ , wie sie in der Porenlösung von Beton vorliegen aus der Literatur nicht zu entnehmen. Auf Grundlage der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung war es möglich, diese Lücke in der Kenntnis der pH-Abhängigkeit weitestgehend zu schließen. In der Annahme, dass einer der ausschlaggebenden Parameter für die erhöhte Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  bei hohen pH-Werten die erste Dissoziationskonstante der Kieselsäure ist, ist es möglich, einen Ansatz für die Berechnung der Löslichkeit in Abhängigkeit vom pH-Wert zu finden. Die erste Dissoziationskonstante der Kieselsäure ist natürlich unabhängig von dem Material, das ursprünglich eingesetzt wurde (amorphes  $\text{SiO}_2$ , Quarz...). Mit ihr lässt sich ganz allgemein der exponentielle Anstieg der Löslichkeit mit steigendem pH-Wert erklären. Ein weiterer Parameter, der in die Berechnung eingehen muss, ist die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Monokieselsäure aus  $\text{SiO}_2$  und Wasser. Diese Gleichgewichtskonstante ist abhängig von der Struktur, in der das  $\text{SiO}_2$  vorliegt. In gängigen Tabellenwerken erhält man in der Regel nur Angaben für die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion für kristallines und amorphes  $\text{SiO}_2$ . Außerdem unterscheiden sich die Angaben zu diesen Konstanten in verschiedenen Tabellenwerken um bis zu einer Zehnerpotenz, was dazu führt, dass diese Literaturwerte für weitere Berechnungen nur bedingt verwendbar sind. Außer dieser Gleichgewichtskonstante müssen alle Folgereaktionen in der Lösung berücksichtigt werden. Aus den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente konnte ein strukturabhängiger Parameter bestimmt werden, der die vorher genannte Gleichgewichtskonstante sowie den Einfluss der Reaktionen in Lösung berücksichtigt. Unter Verwendung dieses Parameters sowie der ersten Dissoziationskonstante der Kieselsäure konnten Löslichkeitskurven in Abhängigkeit vom pH-Wert berechnet werden, die den experimentell ermittelten sehr nahe kommen und damit das Verhalten der unterschiedlichen Proben gut beschreiben. Gelingt es, diese Löslichkeiten mit bestimmten Materialeigenschaften (z.B. Dichte und Wassergehalt beim Opal, Dichte von Flintproben...) in Relation zu setzen, so bietet das die Möglichkeit, eine Voraussage für die Löslichkeit zu treffen, ohne dass noch aufwendige Löslichkeitsuntersuchungen durchgeführt werden müssen. Interessant ist, dass dieser Ansatz, der die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Kieselsäure sowie alle Folgereaktionen bis auf die erste Dissoziation der Monokieselsäure in einem Parameter zusammenfasst, zum Ziel führt, obwohl die physikalisch-chemischen Zusammenhänge der untersuchten Reaktion ausgesprochen komplex sind. Das Berechnungsmodell ist ausreichend gut für die Bestimmung der pH-Abhängigkeit der Löslichkeit unterschiedlicher  $\text{SiO}_2$ -Varietäten bei verschiedenen pH-Werten.

Eine weitere Zielsetzung der Arbeit war, auch für Stressquarze die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit in Abhängigkeit von der Mikrostruktur zu bestimmen. Das war aus verschiedenen Gründen nicht möglich:

- Die Lösungsreaktion der Stressquarze verlief sehr langsam und es hat sich für alle Proben zum Ende des Versuchszeitraumes kein Lösungsgleichgewicht eingestellt (damit ist die Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten nicht möglich).
- Die Massenverluste der Stressquarzproben sind so gering, dass bei ihrer Bestimmung alleine durch die Genauigkeit der Waage ein Messfehler zwischen 3,5 und 10 % auftritt.
- Die Proben sind so inhomogen, dass zwar in der Regel ein qualitativer Zusammenhang zwischen pH-Wert und Löslichkeit für jede einzelne Gesteinsprobe zu sehen ist, ein quantitativer Zusammenhang aber nicht bestimmt werden kann.

Umgehen ließe sich dieses Problem, wenn man größere Probenmengen verwendet und die Reaktion durch Verwendung von Pulverproben sowie ständiges Rühren der basischen Lösung beschleunigt. Qualitativ ist eine Steigerung der Löslichkeit mit steigendem pH-Wert sowie eine Abhängigkeit der Löslichkeit und ihres Anstieges von der Mikrostruktur eindeutig belegt.

## **9.2 Vergleich zwischen Dünnschliffmikroskopie und Röntgenbeugung als Methoden zur Einschätzung der Alkaliempfindlichkeit von Stressquarz**

Ein Vergleich der Einteilung von Quarzproben in unterschiedliche Kategorien mit steigender Empfindlichkeit auf der Basis der Ergebnisse der Dünnschliffuntersuchungen mit den Kristallitgrößen- und Strain-Bestimmungen per Röntgenbeugung zeigt gute Übereinstimmung. Speziell bei der Betrachtung der Durchschnittswerte für Kristallitgröße und Strain der Proben, die jeweils in der gleichen Kategorie eingeordnet waren, ist die Korrelation sehr gut. Damit ist belegt, dass die mikrostrukturellen Parameter, die mit Hilfe von Röntgenbeugungsmethoden bestimmt werden können, geeignet sind, die Empfindlichkeit von Stressquarz gegenüber basischen Lösungen einzuschätzen. Was bei Einsatz der Röntgenbeugung nicht detektiert werden kann, sind Adern sowie die Verteilung und Ausprägung der Körner in der Gesteinsprobe, wobei man beachten muss, dass bei der Dünnschliffmikroskopie auch nur ein sehr kleiner Teil der Gesamtprobe untersucht wird. Vorteile der Röntgenbeugung sind:

- Kristallitgrößen können bestimmt werden, was in der Dünnschliffmikroskopie nicht möglich ist
- Strain kann quantitativ bestimmt werden
- Die Methode ist schnell
- Die Methode ist kostengünstiger als die Dünnschliffmikroskopie

Der Vergleich beider Methoden lässt den Schluss zu, dass zur Charakterisierung von Stressquarzen nicht zwingend die Dünnschliffmikroskopie herangezogen werden muss, sondern die schnellere und kostengünstigere Methode der Mikrostrukturbestimmung mittels Röntgenbeugung ebenfalls zum Ziel führt. Dabei muss beachtet werden, dass die Probenpräparation einen gewissen Einfluss auf die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen hat. Um aussagekräftige, quantitative Ergebnisse für die Mikrostruktur zu erhalten, sind systematische Voruntersuchungen zur Probenpräparation unbedingt notwendig.

### **9.3 Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Löslichkeit von Stressquarz**

Es gibt einen deutlichen Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Löslichkeit von Stressquarz. Dabei ist es notwendig beide mikrostrukturellen Parameter (Kristallitgröße und Strain) zu beachten. Wenn beide Parameter die gleiche Tendenz zeigen (große Kristallitgröße, kleine Strainwerte und umgekehrt) so kann man mit Hilfe der in vorliegender Arbeit entwickelten Gleichung (8.4) auf Basis der Mikrostrukturwerte die Löslichkeit der Probe berechnen. Zeigen die Mikrostrukturwerte gegenläufiges Verhalten, so versagt die Berechnung. Für diesen Fall müsste die Gleichung weiterentwickelt werden. Vergleicht man die Ergebnisse aus den Löslichkeitsuntersuchungen mit den berechneten mikrostrukturellen Eigenschaften, so kann man eine weitestgehend gute Korrelation feststellen. Um diesen Zusammenhang zu quantifizieren, ist es nötig, möglichst wenige Einflussfaktoren zu haben. Deshalb wurde für eine quantitativen Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Löslichkeit und Mikrostruktur mit Proben begonnen, die zu 100% aus  $\text{SiO}_2$  bestanden. Weitere Voraussetzung ist eine exakt gleiche Versuchsdauer, was bei dieser Menge an Proben nicht vollständig möglich war. Allerdings können mit Hilfe der Messkurven graphisch die Werte bestimmt werden, die dem entsprechenden Versuchszeitraum zuzuordnen sind. Ein weiteres Problem besteht darin, dass nicht für alle Proben ein Grenzwert der Löslichkeit bestimmt werden konnte. Dieser ist aber Voraussetzung dafür, dass ein quantitativer Zusammenhang bestimmt werden kann. Dennoch war es auf Basis der verbleibenden Ergebnisse möglich, einen Mikrostrukturfaktor zu entwickeln, der ein gutes Maß für die Empfindlichkeit von  $\text{SiO}_2$  gegenüber basischen Lösungen darstellt. Für die Stressquarzproben aus Rheinkies war die Berechnung der Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  auf Basis der Mikrostrukturwerte bis auf wenige Ausnahmen möglich. Die Proben, die eine gute Korrelation zwischen den gemessenen und berechneten Werten zeigen, sind in der Regel dicht (einheitliche Oberflächen) und weitestgehend homogen. Außerdem gibt es ausreichend große Unterschiede in den Massenverlusten und in den mikrostrukturellen Parametern, so dass die beobachteten Effekte deutlich über den Fehlergrenzen der Messungen liegen. Bei allen anderen Stressquarz-Proben außer dem Rheinkies scheint der Zusammenhang zwischen gemessenen und berechneten Werten auf den ersten Blick nur für einige wenige Proben nachweisbar. Dank der großen Anzahl unterschiedlicher Untersuchungsmethoden war es aber in jedem Fall möglich eine Ursache für die geringe Korrelation zwischen berechneten und gemessenen Werten zu finden. So haben speziell die Stressquarze aus Wallendorfer Kies durch das Vorhandensein von Löchern und Klüften größere Oberflächen als die anderen Proben, was unterschiedliche Auswirkungen haben kann:

- größerer Massenverlust als Proben mit glatter Oberfläche im selben Zeitraum
- Proben lassen sich bei Raumtemperatur schlechter trocknen (→ zu niedrig bestimmte Massenverluste)
- in den Klüften kann sich Gel anlagern, das beim Waschen der Proben nicht entfernt wird (→ zu niedrig bestimmte Massenverluste)

Es ist ersichtlich, dass die zerklüfteten Probenoberflächen der Strassquarzproben aus Wallendorfer Kies gegenläufige Auswirkungen haben können und damit eine quantitative Korrektur nicht möglich ist.

Wie oben bereits erwähnt ist die Berechnung der Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  auf Basis von Gleichung (8.4) nur möglich, wenn Kristallitgröße und Strain korrelieren. Um dennoch weitere Informationen über den Einfluss von Strain zu erhalten, wurde eine Reihe von Proben nach einheitlichen Kristallitgrößen sortiert. Innerhalb einer jeden Gruppe von Proben mit ähnlichen Kristallitgrößen wurde der Einfluss von Strain untersucht. Dabei ist klar zu erkennen, dass jeweils innerhalb einer Gruppe mit zunehmendem RMS-Strain Wert die Löslichkeit ansteigt.

Grundsätzlich sind die Korrelationen zwischen berechneten und gemessenen Werten für alle Proben, bei denen der verwendete Stein homogen war und somit in weitestgehend gleiche, repräsentative Proben für alle Untersuchungsmethoden geteilt werden konnte, sehr gut. Obwohl diese Zusammenhänge für alle anderen Proben nicht bewiesen werden konnten, kann man davon ausgehen, dass sie, was ihre Alkaliempfindlichkeit betrifft, in genau der gleichen Weise eingeschätzt werden können. Dabei muss beachtet werden, dass die Unterschiede in der Mikrostruktur bei den meisten Stressquarzproben nicht besonders hoch waren. Ganz eindeutig kann gesagt werden, dass Proben mit Kristallitgrößen  $< 150$  nm als sehr empfindlich eingestuft werden müssen, während Proben mit Kristallitgrößen  $> 300$  nm als unempfindlich anzusehen sind. Betrachtet man die ermittelten RMS-Strain Werte, so kann bei Werten  $> 1,5$  % mit erhöhter Empfindlichkeit gerechnet werden, bei Werten  $< 0,5$  % ist davon auszugehen, dass die Probe unempfindlich gegenüber basischer Lösung ist. Dabei müssen, für eine richtige Einschätzung der Empfindlichkeit von  $\text{SiO}_2$  gegenüber basischen Lösungen immer beide Parameter beachtet werden.

## 9.4 Zusätzlicher Einfluss von Calcit

Obwohl das Vorhandensein von Calcit primär keinen Einfluss auf die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  hat, kommt es trotzdem zu einem Effekt, der dazu führt, dass die Proben, die Calcium enthalten bei den Lösungsversuchen in der Regel größere Massenverluste bzw. stärkere Veränderungen zeigten, als die reinen Quarzproben. Grund dafür ist die Bildung relativ stabiler Calcium-Alkali-Kieselsäuregele, die Kieselsäure sowie deren Polymere und Anionen aus dem Lösungsgleichgewicht entfernen, wodurch es zu weiterer Auflösung des  $\text{SiO}_2$  der Probe kommen kann. Diesen Effekt zu quantifizieren ist nicht einfach, da die Massenänderung nicht nur durch Auflösungsprozesse bestimmt wird sondern auch durch Anlagerung des Gels. Ein ähnliches Problem tritt bei der Bestimmung von Si über ICP auf. Eine Quantifizierung der Empfindlichkeit von Quarz ist in diesem Fall nicht ohne weiteres möglich. Was aber als gesi-



chert angenommen werden kann, ist der Umstand, dass die Anwesenheit von Calcit zu einer stärkeren Schädigung der untersuchten Proben führt. Das wird bei den hier untersuchten Kieselkalkproben besonders deutlich, von denen zwei die höchsten Massenverluste von allen Proben zeigten. Da sich die Kieselkalkproben in ihrer Mikrostruktur wie auch in ihrer Löslichkeit deutlich unterscheiden, war es möglich einen klaren Zusammenhang zwischen Mikrostruktur und Löslichkeit zu detektieren. Der Zusammenhang zwischen berechneten und gemessenen Werten für die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit von der Mikrostruktur war bei allen Kieselkalkproben deutlich zu erkennen. Auch wenn die Anzahl der hier untersuchten Kieselkalkproben nicht hoch war, kann man davon ausgehen, dass sich die Empfindlichkeit von Kieselkalken bei Kenntnis der Mikrostruktur problemlos mit Gleichung (8.4) berechnen lässt.

## 9.5 Einfluss weiterer Phasen

Enthält die Probe, die einer basischen Lösung ausgesetzt wird, außer beanspruchtem Quarz noch andere empfindliche Minerale wie Feldspat oder Glimmer, so überwiegt der Einfluss dieser Phasen auf die Löslichkeit den der Mikrostruktur von Quarz. Eine Korrelation zwischen Mikrostruktur und Löslichkeit ist in diesem Fall nicht zu erkennen. Das heißt, dass sich für alle anderen Gesteinsproben außer den Stressquarzen und Kieselkalken ein Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur von vorhandenem Quarz und der Löslichkeit nicht belegen lässt. Für eine quantitative Einschätzung des Einflusses von Feldspat und Glimmer auf die Löslichkeit war die Anzahl der Proben zu gering.

## 9.6 Ausblick

Die Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  bei unterschiedlichen pH-Werten bieten eine Basis für weitere Untersuchungen. Für verschiedene Gesteinsarten bzw. Minerale besteht die Möglichkeit, mit Hilfe geeigneter Untersuchungen, Eigenschaften der Gesteine bzw. Minerale mit der Löslichkeit zu korrelieren. Unter Verwendung von Gleichung (7.11) kann damit auf Grundlage einiger weniger Messungen die Löslichkeit von  $\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit vom pH-Wert und anderer messbarer Parameter wie Dichte, Wassergehalt, mikrostrukturelle Eigenschaften (soweit sie mit ausreichender Genauigkeit zugänglich sind) berechnet werden. Die Ermittlung der Löslichkeit entsprechender Proben in neutralem Wasser (pH 7) würde es erlauben, den Korrekturfaktor aus Gleichung (7.11) in eine Komponente, die die Gleichgewichtskonstante für die Bildung der Monokieselsäure beinhaltet und eine, die die Folgereaktionen in Lösung berücksichtigt, zerlegt werden.

Nachdem in vorliegender Arbeit eine ganze Reihe von Zusammenhängen in Bezug auf die Empfindlichkeit von Stressquarz gegenüber basischen Lösungen geklärt wurden, die voraussetzten, dass die Proben als große Probestücke vorlagen, wäre es jetzt möglich, einige Details, die aufgrund der Probengeometrie, der Probenmenge und der niedrigen Versuchstemperatur nicht vollständig geklärt werden konnten intensiver zu untersuchen. So könnte der Zusam-

menhang zwischen Mikrostruktur und Löslichkeit anhand von Lösungsversuchen an gemahlenen Gesteinsproben schneller ermittelt werden. Gleichzeitig verliert man durch die Verwendung von gemahlenen Proben aber jegliche weitere Informationen über Oberfläche, Spuren von Fremdmaterialien und Unterschiede in Aussehen und Zusammensetzung der Probestücke aus einem Stein.

Interessant wäre auch die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit. Mit einer angemessenen Anzahl an Versuchsergebnissen ließe sich diese ebenfalls in eine Gleichung für die Berechnung der Löslichkeit einfügen.

Für noch praxisnähere Erkenntnisse speziell im Zusammenhang mit der AKR im Beton könnten Versuche an Mörtel- oder Betonproben mit Zuschlägen unterschiedlicher aber jeweils möglichst einheitlicher Mikrostruktur durchgeführt werden. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Auswahl der Zuschläge sehr aufwendig und dadurch die Herstellung großer Probekörper nicht ohne weiteres möglich ist.

Insgesamt bietet die vorliegende Arbeit außer den direkt in der Praxis nutzbaren Erkenntnissen, wie der Bestimmung der Empfindlichkeit von Stressquarz mit Hilfe von Röntgenbeugung anstelle von Dünnschliffmikroskopie und den systematischen Untersuchungen des Einflusses der Probenpräparation auf die Analyse von Mikrostrukturparametern, eine Basis für weitere interessant Untersuchungen an  $\text{SiO}_2$ -haltigen Gesteinen.

## 10 Literaturverzeichnis

1. PREZZI, M.; KURTIS, K. E.; MONTEIRO, P. J. M. Campos dos Santos, M.; PACELLI DE ANDRADE, W.: IMPORTÂNCIA DA QUÍMICA DE SUPERFÍCIE NA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO  
In: *Publicado no Simpósio sobre Reatividade Álcali-Agregado em Estruturas de Concreto (nov. 97 (1997))*
2. STARK, J.; WICHT, B.: Dauerhaftigkeit von Beton. In: *Der Baustoff als Werkstoff*. Basel/Schweiz: Birkhäuser, 2001, S. 288
3. STANTON, Th. E.: Expansion of Concrete Through Reaction Between cement and Aggregate. In: *Proceedings American society of Civil Engineers* (1940), S. 1781-1811
4. DOMBROWSKI, K.; FREYBURG, E.; BERNINGER, A.M.: Kenntnisstand der AKR-Konsequenzen für die Bauindustrie. In: *Vortrag vor dem deutschen Ausschuß für Stahlbeton* (1999)
5. Vorbeugende Maßnahmen gegen schädigende Alkalireaktion im Beton. In: DEUTSCHER AUSSCHUSS FÜR STAHLBETON: DAfStb-Richtlinie. Berlin: Beuth Verlag, 2001
6. Zuschlag für Beton; Zuschlag mit dichtem Gefüge; Begriffe, Bezeichnungen und Anforderungen. In: DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: DIN 4226-1. Berlin-Tiergarten:
7. Zuschlag für Beton; Zuschlag mit porigem Gefüge (Leichtzuschlag); Begriffe, Bezeichnungen und Anforderungen. In: DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: DIN 4226-2. Berlin -Tiergarten:
8. Zuschlag für Beton; Prüfung von Zuschlag mit dichtem und porigem Gefüge. In: DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V.: DIN 4226-3. Berlin-Tiergarten:
9. DENT GLASSER, L.S.; KATAOKA, N.: The Chemistry of Alkali-Aggregate Reaktion. *Proceedings of the 5th Internationale Conference on Alkali-Aggregate Reaction*. Cape Town:, 1981, S. 252-23

10. POOLE, A.B.: Alkali-Silica Reactivity Mechanism of Gel Formation and Expansion. Proceedings of the 9th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction. Bd. 1. London:, 1992, S. 782-789
11. WANG, H.; GILLOT, J.E.: Mechanism of Alkali-Silica Reaction and Significance of Calcium Hydroxide. In: *Cement and Concrete Research* 21 (1991), S. 647-654
12. DRON, R.: Thermodynamique de la réaction alkali silice. In: *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 166 (1990), S. 55-59
13. WIEKER, W.; HERR, R.; HÜBERT, C.: Alkali-Kieselsäure Reaktion-ein Risiko für die Dauerhaftigkeit. In: *Concrete Precasting Plant and Technology* 11 (1994)
14. URHAN, S.: Alkali Silica and Pozzolanic Reactions in Concrete. Part 1: Interpretation of Published Results and a Hypothesis Concerning the Mechanism. In: *Cement and Concrete Research* 17 (1987), S. 141-152
15. STARK, J.; WICHT, B.: Zement und Kalk. In: *Der Baustoff als Werkstoff*. Basel/Schweiz: Birkhäuser, 2000. - 3-7643-6216-2, S. 26
16. LOCHER, F.W.; SPRUNG, S.: Ursache und Wirkungsweise der Alkalireaktion . Betontechnische Berichte. Düsseldorf: Betonverlag, 1973, S. 101-123
17. WIEKER, W.; HERR, R.: Zu einigen Problemen der Chemie des Portlandzements. In: *Zeitschrift Chemie* 29 (1989), S. 312-327
18. BULTEEL, D.; GARCIA-DIAZ, E.; SIWAK, J.M.; VERNET, C.; ZANNI, H.: Alkali-Aggregate Reaktion: A Method to Quantify the Reaction Degree. In: BÉRUBÉ, M.A.; FOURNIER, B. und DURAND, B.: Proceedings of the 11th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction ., 2000, S. 11-20
19. EIKENBERG, J.: On the problem of silica solubility at high pH. In: PAUL SCHERRER INSTITUTE VILLINGEN: Technical Report 90-36. Villingen:, 1990
20. CHATTERJI, S.; JENSEN, A.D.; THAULOW, N.; CHRISTENSEN, P.: Studies of alkali-silica reaction. Part 3. Mechanism by which NaCl and Ca(OH)<sub>2</sub> affect the reaction. In: *Cement and Concrete Research* 16 (1986), S. 246-254
21. CHATTERJI, S.; JENSEN, A.D.; THAULOW, N.; CHRISTENSEN, P.: Studies of alkali-silica reaction. Part 5. Verification of newly proposed reaction mechanism.. In: *Cement and Concrete Research* 19 (1989), S. 177-183

22. FREYBURG, E.; BERNINGER, A.M.: Bewertung alkalireaktiver Zuschläge außerhalb des Geltungsbereichs der Alkalirichtlinie des DAfStb: Kenntnisstand und neue Erkenntnisse. In: F.A.FINGER-INSTITUT FÜR BAUSTOFFKUNDE: 14. Internationale Baustofftagung. Bd. 1. Weimar:, 2000, S. 931-947
23. AYLWARD, G. H.: *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten* In: VCH WEINHEIM, 1986
24. HOLLEMANN, A.F.; WIBERG, E.: *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 91.-100.. Aufl. Berlin: Walter de Gruiter, 1985. - 3-11-007511-3, S. 761-763
25. TANG, M.S.; U.A.: A rapid method for identification of alkali reactivity of aggregate. In: *Cement and Concrete Research* 13 (1983), S. 417-422
26. SCHUBERT, T.: Untersuchungen zum Quellverhalten synthetischer Alkali-Silikat-Gele. In: *Studienarbeit FIB Weimar* (2002), S. 1-62
27. STARK, J.; FREYBURG, E.; BERNINGER, A.M.; MANSFELD, T.: Untersuchungen zum Mechanismus von Alkali-Kieselsäure-Reaktionen (AKR) im Mikrobereich unter besonderer Beachtung der Alkalilöslichkeit verschiedener SiO<sub>2</sub>-Varianten in Abhängigkeit vom pH-Wert und des Quellverhaltens von AKR-Gelen als Funktion der chemischen Zusammensetzung. Abschlussbericht zum DFG Forschungsprojekt STA 353/21-1 und 21-2., 2004
28. MANSFELD, T.: Untersuchungen zum Quellverhalten von synthetischen Alkali-Kieselsäure-Gelen . In: *Thesis Wiss. Zeitschrift Bauhaus-Universität Weimar* 5./6. (2001), S. 130-138
29. FREYBURG, E. Berninger, A.M.: Mikroprozesse beim Ablauf der Alkali-Kieselsäure-Reaktion. In: Tagungsband; Internationale Baustofftagung IBAUSIL. Bd. 2., 2003, S. 719-734
30. STENSEN, N.: *De solido intra solidum naturaliter contento dissertationis prodromus* Kopenhagen:, (1669)
31. KLEBER, W.: *Einführung in die Kristallographie* 18. Aufl. Berlin: Verlag Technik, 1998. - 3-341-01205-2
32. MEINECKE, J.: Spezifikation und Verteilung von Wasser in gesteinsbildendem Quarz in Beziehung zu Kristallisationsbedingungen, Druck-, Temperatur- und Verformungsgeschichte. In: UNIVERSITÄT BOCHUM: Dissertation. Bochum:, 1993, S. 9
33. GLEITNER, H.: Die atomistische Struktur von Großwinkelkorngrenzen. In: *Phys. Blätter* 28 (1972), S. 201-211

34. GRATTAN-BELLEW, P.E.: Microcrystalline Quartz, Undulatory Extinction & the Alkali-Silica Reaction. The 9th international conference in alkali-aggregate reaction in concrete., 1992, S. 383-394
35. *TOPAS: General profile and analysis software for powder diffraction data* In: BRUKER AXS GMBH Karlsruhe:, 2000, S. 191-192
36. FIALA, J.; SNYDER, R.L.: Introduction to defect and microstructure analysis or the analysis of real structure. In: INTERNATIONAL UNION OF CRISTALLOGRAPHY: Defect and Microstructure Analysis by Diffraction. Oxford: Oxford University Press, 1999. - 0-19-850189-7, S. 1-15
37. VON LAUE, M.: *Röntgenstrahlinterferenzen* 3. Aufl. Frankfurt am Main: Akademische Verlagsgesellschaft, 1960
38. HOSEMANN, R.: In: *Z. für Physik* 128 (1950), S. 1-35
39. HOSEMANN, R.: In: *Z. für Physik* 128 (1950), S. 465-492
40. KITAIGOROTSKII, A.I.: *X-ray Structure Analysis of Fina-Grained and Amorphous Materials* Moscow-Leningrad: GITT, 1952
41. GUINIER, A.: *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* Paris: Dunod (1939)
42. HOSEMANN, R.; BAGCHI, S.N.: *Direct Analysis of Diffraction by Matter* Amsterdam: North Holland Publishing Company, 1962
43. COHEN, J.B.; HILLIARD, J.E.: *Local Atomic Arrangements Studied by X-ray Diffraction* In: COHEN, J.B. und HILLIARD, J.E. New York: Gordon and Breach, 1966
44. KRIVOGLAZ, M.A.: *Scattering Theory of X-rays and Thermal Neutrons by Reall Crystals* Moskow: Nauka, 1967
45. KRIVOGLAZ, M.A.: *Diffraction Theory of X-rays and Neutrons by Non-Ideal Crystals* Kiev: Naukova Dumka, 1993
46. PEISER, H.P.; ROCKSBY, H.P.; WILSON, A.J.C.: *Diffraction of Polycrystalline Materials* London: Chapman and Hall, 1960
47. *Modern Powder Diffraction* In: BISH, D.L. und POST, J.E. Washington d.C.: The Mineralogical Society of America, 1989
48. YOUNG, R.A.: *The Rietveld Method* In: YOUNG, R.A. Oxford: Oxford University Press, 1993

49. ZEVIN, L.S.; KIMMEL, G.: *Quantitative X-ray Diffractometrie* New York: Springer-Verlag, 1995
50. JENKINS, R.; SNYDER, R.L.: *Introduction to X-ray Powder Diffractometry* New York: John Wiley and Sons, 1996
51. SCHERRER, D.: In: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* (1918), S. 98-100
52. STOKES, A.R.; WILSON, A.J.C.: In: *Proc. Camb. Phil. Soc.* 38 (1942), S. 313-322
53. STOKES, A.R.; WILSON, A.J.C.: In: *Proc. Phys. Soc. Lond.* 56 (1944), S. 174-181
54. KOCHENDÖRFER, A.: In: *Z. Kristallorg.* 105 (1944), S. 393
55. MURATA, K.J.; NORMANN, M.B.: AN INDEX OF CRYSTALLINITY FOR QUARZ. In: *American J. of Science* 276 (1976), S. 1120-1130
56. RIETVELD, H.M.: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. In: *Acta Cryst.* 22 (1967), S. 151-152
57. RIETVELD, H.M.: A Profile Refinement Method of Nuclear and Magnetic Structures. In: *J. Appl. Cryst.* 2 (1969), S. 65-71
58. CHEARY, R.W.; COELHO, A.A.: A fundamental parameter approach of X-ray line-profile fitting. In: *J. Appl. Cryst.* 25 (1992), S. 109-121
59. CHEARY, R.W.; COELHO, A.A.: Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer I.Theoretical foundations. In: *J. Appl. Cryst.* 31 (1998), S. 851-861
60. CHEARY, R.W.; COELHO, A.A.: Axial divergence in a conventional X-ray powder diffractometer II. Implementation and comparison with experiment. In: *J. Appl. Cryst.* 31 (1998) S. 862-868
61. COELHO, A.A.; CHEARY, R.W.: A fast and simple method for calculating electrostatic potentials.. In: *Computer Physics Communications* 104 (1997), S. 15-22
62. DUTCH, S.: Quartz and Its Look-Alikes. In: UNIVERSITY OF WISCONSIN-GREEN BAY: Web-Site University of Wisconsin. Wisconsin:, 2004
63. GOGTE, B.S.: An Evaluation of Some Common Indian Rocks with Special Reference to Alkali-Aggregate Reaction. In: *Engeneering Geology* 7 (1973), S. 135-153
64. DOLAR-MANTUANI, L.M.M.: Proc. of 5th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction. Cape Town:, 1981, S. 252-263



65. CORTELEZZI, C.R.; MAIZA, P.; PAVICEVIC, E.: *ASTM STP 1061; Petrography Applied to Concrete and Concrete Aggregates* In: ERLIN, E. und STARK, D. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1990, S. 145-158
66. MATHER, K.: Alkali Reactive Quartz at Normal Temperature. In: *Transcript of Oral Presentation; TRB, Washington DC* (1976)
67. ANDERSEN, K.T.; THAULOW, N.: The Application of Undulatory Extinction Angles (UEA) as an Indicator of Alkali-Silica Reactivity of Concrete Aggregates. In: *G.M. IDORN CONSULT A/S, Blokken 44, 3640 Birkerød, Denmark* (1983) S. 1-6
68. STARK, J.; FREYBURG, E.; BERNINGER, A.M.; MANSFELD, T.: Untersuchungen zum Mechanismus von Alkali-Kieselsäure-Reaktionen (AKR) im Mikrobereich. In: FIB BAUHAUSUNIVERSITÄT WEIMAR: Zwischenbericht zum DFG - Thema STA 353/21-1. Weimar:, 2002, S. 1-17
69. HIRTH, G.; TULLIS, J.: Dislocation creep regimes in quartz aggregates. In: *Journal of Structural Geology* 14 (1992), Nr. 2, S. 145-159
70. STRUNZ, H.: *Mineralogische Tabellen* In: AKADEM. VERLAGSGESELLSCHAFT GEEST & PORTIG K.-G. 7. Aufl. Leipzig:, 1978
71. BERNINGER, A.M.: Untersuchung von Kieselkalken als Auftragsarbeit. nicht veröffentlicht., 2003
72. ILER, R.K.: *The Chemistry of Silica* In: W New York: Wiley-Inter science, 1979
73. HÜNGER, H.-J.; HILL, S.; WEIDMÜLLER, H.; SCHREITER, P.: Zur Identifizierung alkaliempfindlicher Mineralbestandteile von Lausitzer Grauwacken mittels chemisch-mineralogischer Untersuchungsmethoden. In: *Forum der Forschung* 14 (2002), S. 129-135
74. HÜNGER, K.-J.; WOLLGAM, H.: Alkalibeständige Betone - mit Grauwacken aus der Lausitz. In: *Tagungsband 14. Ibausil 1* (2000), S. 969-978
75. MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M.: *Concrete, Microstructure, Properties, and Materials* In: THE MCGRAW-HILL COMPANIES, Inc. 2. Aufl. New York:, 1993. - 0-07-041344-4

## 10.1

# 11 Anhang

## 11.1 Si-Gehalte in den Versuchslösungen der Stressquarzproben

*Tabelle 11.1: Si-Gehalt in den Versuchslösungen der Stressquarz-Proben (Boxberg). Bestimmt mittels ICP-AES.*

Probe (pH14)	Si mg/l	Probe (pH13,3)	Si mg/l
B1	60,9	B1	49,8
B2	61,9	B2	34,5
B3	58,1	B3	39,1
B4	32,5	B4	27,8
B5	49,5	B5	36,2
B6	70,9	B6	76,5
B7	52,6	B7	51,9
B8	67,8	B8	54,1
B9	57,2	B9	41,4
B10	47,8	B10	31,4
B11	54,9	B11	45,3
B12	54,3	B12	42,2
B13	56,2	B13	39,4
B14	62,3	B14	54,2
B15	47,7	B15	32,5

Tabelle 11.2: Si-Gehalt in den Versuchslösungen der Stressquarz-Proben (Oberrhein). Bestimmt mittels ICP-AES.

Probe (pH14)	Si mg/l	Probe (pH13,3)	Si mg/l
O1	61,8	O1	43,52
O2	90,6	O2	49,56
O3	38,2	O3	30,84
O4	87,6	O4	57,93
O5	124	O5	84,9
O6	62,4	O6	57,69
O7	89,9	O7	43,3
O8	47,4	O8	31,55
O9	62,2	O9	41,3
O10	66,7	O10	35,61
O11	137	O11	109,64
O12	115	O12	110,44
O13	51,4	O13	57,3
O14	43	O14	39,5
O15	35	O15	29,53

Tabelle 11.3: Si-Gehalt in den Versuchslösungen der Stressquarz-Proben (Rheinkies). Bestimmt mittels ICP-AES.

Probe (pH14)	Si mg/l	Probe (pH13,3)	Si mg/l
R1	67	R1	60,3
R2	41,4	R2	77
R3	50	R3	50,1
R4	74,1	R4	45,8
R5	80,7	R5	83,7
R6	77,4	R6	82,6
R7	107	R7	81,8
R8	85,5	R8	64,9
R9	47,5	R9	36,8
R10	85,9	R10	109
R11	59,9	R11	56,6
R12	77,7	R12	39,6
R13	56,7	R13	44,8
R14	83,1	R14	25,5
R15	73,8	R15	57,9

Tabelle 11.4: Si-Gehalt in den Versuchslösungen der Stressquarz-Proben (Wallendorf). Bestimmt mittels ICP-AES

Probe (pH14)	Si mg/l	Probe (pH13,3)	Si mg/l
W1	42,6	W1	46,62
W2	61,1	W2	53,55
W3	56,8	W3	38,33
W4	38,4	W4	26,47
W5	47,5	W5	24,62
W6	44,4	W6	51,08
W7	39,9	W7	28,51
W8	35,1	W8	28,22
W9	31,6	W9	44,04
W10	58,3	W10	41,89
W11	56,4	W11	52,6
W12	56,6	W12	31,81
W13	48,8	W13	32,43
W14	50,6	W14	31,62
W15	65,5	W15	60,94

## 11.2 Quantitative Analyse und Mikrostruktur aus Röntgenbeugungsdaten

Tabelle 11.5: Quantitative Analyse und Mikrostruktur der Stressquarz-Proben (Boxberg)

Probe	Phase	Anteil in %	Kristallitgröße nm	RMS-strain %
B1	Quarz	100	184,7	1,042
B2	Quarz	100	181,2	1,305
B3	Quarz	100	211,6	1,127
B4	Quarz	100	178,7	1,298
B5	Quarz	100	/	/
B6	Quarz	100	/	/
B7	Quarz	100	210,6	0,203
B8	Quarz	100	262,2	0,810
B9	Quarz	100	189,5	1,118
B10	Quarz	100	185	1,023
B11	Quarz	100	197,8	1,081
B12	Quarz	100	167,2	1,973
B13	Quarz	100	171	0
B14	Quarz	100	195,2	0,277
B15	Quarz	100	295,6	0,801

Tabelle 11.6: Quantitative Analyse und Mikrostruktur der Stressquarz-Proben (Oberrhein)

Probe	Phase	Anteil in %	Kristallitgröße nm	RMS-strain %
O1	Quarz	47,20	218,5	1,264
O1	Albit	42,43	139,3	
O1	Calcit	10,36	48,3	
O2	Quarz	100	225,9	1,417
O3	Quarz	100	230,8	0,842
O4	Quarz	100	197,4	0,844
O5	Quarz	Spuren Albit und Orthoclas	286,4	1,910
O6	Quarz	100	327,3	1,063
O7	Quarz	Spuren Albit	176,7	2,055
O8	Quarz	100	222,5	1,243
O9	Quarz	100	197,7	0,990
O10	Quarz	96,47	336,5	0,734
O10	Calcit	3,53	117,5	1,096
O11	Quarz	89,32	327,4	1,870
O11	Orthoclas	10,60		
O12	Quarz	100	297,7	1,958
O13	Quarz	78,61	227,6	1,346
O13	Calcit	21,39	41,6	1,102
O14	Quarz	94,06	179,9	1,443
O14	Calcit	5,94	50,7	1,522
O15	Quarz	100	207,4	1,1248

Tabelle 11.7: Quantitative Analyse und Mikrostruktur der Stressquarz-Proben (Rheinkies)

Probe	Phase	Anteil in %	Kristallitgröße nm	RMS-strain %
R1	Quarz	100	181,3	1,22
R2	Quarz	98,03	163,4	3,04
R2	Calcit	1,97	81,7	2,36
R3	Quarz	100	146	3,66
R4	Quarz	88,73	176,5	0,75
R4	Albit	11,27		
R5	Quarz	100	173,8	1,41
R6	Quarz	94,09	197,9	1,07
R6	Calcit	5,91	53,8	1,40
R7	Quarz	100	143,1	3,71
R8	Quarz	93,56	210,6	0,78
R8	Calcit	6,44	53,6	1,27
R9	Quarz	79,17	199,3	1,37
R9	Calcit	20,83	40,7	1,47
R10	Quarz	100	226,4	2,04
R11	Quarz	99,74	194,1	0,87
R11	Calcit	0,26		
R12	Quarz	91,04	177,9	1,15
R12	Calcit	1,79		
R12	Albit	7,16		
R13	Quarz	100	303,1	0,98
R14	Quarz	84,82	205,5	0,91
R14	Calcit	15,18		
R15	Quarz	98,03	163,1	1,40
R15	Calcit	1,97		

Tabelle 11.8: Quantitative Analyse und Mikrostruktur der Stressquarz-Proben (Wallendorf)

Probe	Phase	Anteil in %	Kristallitgröße nm	RMS-strain %
W1	Quarz	100	283,6	1,19
W2	Quarz	100	193,9	1,29
W3	Quarz	Spuren Calcit	190,6	1,02
W4	Quarz	100	193,9	1,03
W5	Quarz	100	324,7	1,33
W6	Quarz	100	186,6	1,16
W7	Quarz	100	215,4	0,93
W8	Quarz	100	190,1	1,07
W9	Quarz	100	261,2	0,12
W10	Quarz	100	349,6	1,39
W11	Quarz	100	207,9	1,36
W12	Quarz	100	201,2	0,32
W13	Quarz	100	337,1	0,77
W14	Quarz	100	361,0	1,48
W15	Quarz	100	283,6	1,19



## 11.3 Auswertung der Dünnschliffe aller Stressquarzproben

Tabelle 11.9: Auswertung der Dünnschliffe aller Stressquarz-Proben (Rheinkies)

	Körner	Größe	Auslöschung	Kategorie
R1	scharfe Korngrenzen, Körner vieleckig bis rund, dunkle Ränder	65-195 $\mu\text{m}$		3
R2	gezackte, unscharfe, Korngrenzen, teils in eine Richtung langgestreckte Körner (Textur) Bereiche mit Feinquarz	104 $\mu\text{m}$ bis (0,5mmx2,1mm)	undulös	4-5
R3	meist groß, beansprucht, vereinzelt Einschlüsse, Adern von sehr feinem Material		undulös, Netzmuster in den Körnern.	2 o. 5
R4	Bereiche mit langgestreckten stark texturierten Bereichen und größere K. mit geraden bis suturierten Korngrenzen, Bereiche mit Feinquarz	2,5mm , <5 $\mu\text{m}$	teilweise undulös	4
R5	Mosaik, stark suturierte Korngrenzen, dunkle Ränder	52 $\mu\text{m}$ bis 400 $\mu\text{m}$	schwach undulös	3
R6	große langgestreckte Körner mit deutlicher Textur (beginnende Diskenbildung) Bereiche mit sehr feinem Material Nester und Zwischenraum zwischen den Körnern	0,7 bis 5mm und <5 $\mu\text{m}$	sehr schwach undulös, Feinstmaterial mit schwach gelber Interferenzfarbe	3-4
R7	gezackte bis rundliche Körner, mosaikartig. Bereiche mit Feinquarz	0,26mm bis 0,8 mm vereinzelt größere Körner ohne undul. Ausl.		5
R8	starke Orientierung , Korngrenzen undeutlich, größere unterschiedlich orientierte Bereiche, kleine Adern oder Risse. Schwache Textur		schwach undulös	2-4
R9	große Körner, suturierte Korngrenzen,	5mm	schwache Netzlilien zu erkennen	1-3
R10	suturierte, unscharfe Korngrenzen, viel Feinquarz	1mm bis <10 $\mu\text{m}$	einzelne Körner schwach undulös, Feinstmat. teils grün, gelb rot, Interferenz	3-5
R11	Korngrenzen schwach suturiert. Große Bereiche mit nur leicht unterschiedlicher Orientierung, teils (rechter Bildrand) schwache Ausrichtung zu erkennen	wenige <10 $\mu\text{m}$ , sonst 0,7mm bis 1mm	schwach undulös	2-3
R12	große Körner nur leicht gegeneinander verkippt, Bereiche mit feinen Quarzkörnern	1mm bis (1mmx3mm, < 10 $\mu\text{m}$	große Körner undulös, kleine nicht beurteilbar	2
R13	Keine sichtbaren Korngrenzen.		undulös	2
R14	sehr kleine unterschiedlich orientierte Körner, Körner vieleckig bis rund. vereinzelt größere kristalline Quarzbereiche und Calcit	5 $\mu\text{m}$ – 20 $\mu\text{m}$	Bereich mit Interferenzfarben rosa und hellgrün (Calcit)	3
R15	zum Teil unscharfe, suturierte Korngrenzen, Bereiche mit größeren und sehr kleinen Kristallen. Schwache Textur.	1mm bis 2mm	kaum undulös , wenig rosa, grün Interferenz	3-4

Tabelle 11.10: Auswertung der Dünnschliffe aller Stressquarz-Proben (Boxberg)

	Körner	Größe	Auslöschung	Kategorie
B1	große Körner, suturierte bis gerundete Korngrenzen. Vereinzelt Bereiche mit kleineren Körnern	2,5mm bis <5mm; 0,2 mm- 0,5mm	sehr schwach undulös, feine Äderung erkennbar. kleine Körner ohne sichtbare Feinstruktur	2-3
B2	suturierte, teils unscharfe Korngrenzen	10µm bis <2mm		3
B3	ähnlich B2, mehr kleinere Körner um 0,5mm	15µm bis ca. 3mm		2-3
B4	Bereiche mit großen Körnern mit suturierten Korngrenzen Bereiche mit Feinquarz	30 µm und < 5mm	teilweise undulös	2-3
B5	Textur. Körner langgestreckt, teilweise mosaikartig „gebrochen. Unscharfe suturierte Korngrenzen	z.b. 1mmx5mm	undulös	2-4
B6	kleine bis Mittelgroße abgerundete Körner unscharf (geschmolzen), durch die Körner verlaufende Adern	0,5mm bis 1,5mm und 5µm-15µm	sehr schwach undulös,	3
B7	Suturierte Korngrenzen. Körner sehr unterschiedlich groß	0,2mm-0,5mm, vereinzelt größere Körner ohne undul. Ausl.	teils schwach undulös	3
B8	größere Körner, gehäuft bis verteilt feines Material	0,2mm-1,5mm; 5µm-10µm		3
B9	kleine bis mittlere Körner, suturierte Korngrenzen	2-8mm(30x)	teils schwache undulös	3
B10	scharfe Korngrenzen, allerdings gezackt, mögl. leicht Orientierung der langgestreckten Körner	vereinzelt ca. 0,2mm, sonst 0,7 bis < 5mm (30x)		1
B11	Korngrenzen schwach suturiert. Große Bereiche mit nur leicht unterschiedlicher Orientierung. Die verschiedenen Bereiche unterscheiden sich deutlich.			2
B12	Starke Textur von langgestreckten Bereichen teils aus je einem K. teils sehr feinkristallin	0,1mm-0,25mm x 3mm und 5µm-15µm	große Körner schwach undulös	4
B13	sehr uneinheitlich, Bereich mit großen und kleinen Körnern. Korngrenzen suturiert	5µm-20µm, 0,5mm-5mm	undulös	2 o. 5
B14	ähnlich B13 größere langgestreckte Körner, Korngrenzen unscharf	5µm-20µm, 0,5mm, 1mm-5mm	große Körner schwach undulös	3-4
B15	scharfe –suturierte Korngrenzen Bruchstückhaft z.T. Feinquarz zwischen größeren Körnern	bis 1mm x 2mm; 5µm-10µm (30x)		1

Tabelle 11.11: Auswertung der Dünnschliffe aller Stressquarz-Proben (Oberrhein)

	Körner	Größe	Auslöschung	
O1	größere Körner mit undeutlichen Korngrenzen dazwischen Bereiche mit Fein-quarz	2,5mm-<3mm 2,5µm-20µm	undulös	<u>3</u> -5
O2	deutliche Textur	10µm bis 0,5mm x 2mm	undulös	4
O3	flächig, Korngrenzen z.T. nicht deutlich auszumachen z.T. scharf		<u>undulös</u> Äderung, Netz	2
O4	Mosaikartig, mittlere Körner fast rund, gleichmäßig verteilt, vereinzelt Bereiche mit Feinquarz	2µm und 0,2mm- 0,7mm (30x)		<u>1</u> -3
O5	„Matrix“ aus feinstem Material, größere Quarzkörner (fast rund) „eingebettet	0,5mm-1,5mm	undulös, Matrix enthält ev. „Fremdmaterial“	<u>3</u> -5
O6	Mosaikartig, suturierte Korngrenzen und Adern aus sehr feinem Material	0,5mm-1,5mm und 5µm-15µm	sehr schwach undulös,	3
O7	suturierte Korngrenzen, sehr unterschiedlich große Körner. Wenig Feiquarz	0,5mm-1,5mm, >5mm.	undulös	2
O8	größere gezackte Körner,	0,2mm-3mm	schwach undulös	2- <u>3</u>
O9	große in sich stark strukturierte Körner mit geraden bis suturierten Korngrenzen	1mm-<4mm	teils schwach undulös	2- <u>3</u>
O10	Übergänge große Körner-Feinmaterial nicht immer klar, die beiden größten Körner sind durch Bereiche aus feinem Mat. voneinander getrennt	0,05mm-0,25mm, sonst 0,7mm bis< 5mm	schwach undulös	3
O11	insgesamt sehr feine Körnchen, vieleckig bis rund, vereinzelt mittelgroße Körner	5µm-14µm ver- einzelt 0,5mm		3
O12	starke Textur von langgestreckten Bereichen, feinkristallin	10µm-0,25mm x 0,5mm; 5µm- 15mm		4
O13	nur zwei große Flächen sichtbar. Adern zwischen den Flächen und senkrecht zur Korngrenze		Netz, Adern	1- <u>2</u>
O14	kleine Einschlüsse und großer Bereich mit Fremdmaterial. Mosaikartig „gebrochen“ innerhalb der großen Körner		große Körner undulös	2
O15	große Körner, suturierte Korngrenzen, Feinquar zadern	bis 1mm x 2mm, 5µm-10µm	undulös	2- <u>3</u>

Tabelle 11.12: Auswertung der Dünnschliffe aller Stressquarz-Proben (Wallendorf)

	Körner	Größe	Auslöschung	Kategorie
W1	große Körner, teils suturierte, teils abgerundete Korngrenzen	>5mm	undulös, feine Äderung erkennbar	2
W2	sehr unterschiedlich große Körner, dazwischen Schicht mit kleinen und mittleren Körnern. Korngrenzen suturiert bis abgerundet	5µm bis <5mm	teils schwach undulös, Äderung	3
W3	langgestreckt texturierte Kristalle gehen in einen Bereich über, in dem mit zunehmendem Abstand vom texturierten Bereich die Korngrößen zunehmen.	5µm bis ca.3mm		3- <u>4</u>
W4	große Körner mit suturierten bis abgerundeten Korngrenzen	ca. 4mm	undulös	2
W5	„hauptsächlich große und mittlere Körner Korngrenzen suturiert bis abgerundet		teils undulös	<u>1</u> -2
W6	große bis mittlere Körner. Große Körner „gebrochen“ (Subkörner)		undulös,	<u>2</u> -3
W7	sehr unterschiedlich große Körner. Übergänge, Korngrenzen unscharf.		schwach undulös	<u>2</u> -3
W8	große gezackte Körner mit deutlicher Struktur, Flecken, Adern	0,2mm-5mm		3
W9	nur zwei große Körner zu erkennen,			1
W10	scharfe Korngrenzen, sehr unterschiedlich große K.	vereinzelt ca. 0,2mm, sonst 0,7mm bis< 5mm		<u>1</u> -3
W11	ähnlich W10			1-3 (2)
W12	nur drei große Körner, schwach suturierte Korngrenzen		schwach undulös	<u>2</u> -3
W13	eine Fläche, geädert, „gebrochen“		undulös	2
W14	große bis mittlere Körner, suturierte, teils abgerundete z.T. unscharfe Korngrenzen.	5µm-20µm , 0,5mm-2,5mm	undulös	2- <u>3</u>
W15	inhomogen, eine relat. große Fläche mit undulöser Auslöschung. Adern, Risse, Bereiche mit feinem Material (Feinquarz).		teils undulös	<u>2</u> -3

## 11.4 Untersuchung der Stressquarzproben unter dem Lichtmikroskop

Tabelle 11.13: Untersuchung der Stressquarz-Proben (Rheinkies) unter dem Lichtmikroskop

R1/1		Sägespuren nur schwach zu erkennen, viele kleine Subkörner, deutliche Korngrenzen
R1/2		Sägespuren etwas deutlicher
R2/1	Photo?	deutlich strukturierte Oberfläche, Einschluss von gelbem, schwammigem Material (Feldspat). Rissbildung entlang der Adern und Riefen <i>wahrscheinlich</i>
R2/2		eine Ecke abgebrochen, viel Fremdmaterial wie R2/1 und Biotit?
R3/1		deutliche Streifung, die nicht den Sägespuren entspricht
R3/2		deutliche Streifung. Klüfte, Drusen, wenig Feldspat
R4/1		deutliche Korngrenzen. Biotit? fein verteilt
R4/2		deutliche Korngrenzen, kleine Löcher, wenig Feldspat
R5/1		Korngrenzen schwach erkennbar, viele kleine Körner, Oberfläche matt
R5/2		Korngrenzen schwach erkennbar, viele kleine Körner, Oberfläche und Kanten matt.
R6/1		deutliche Korngrenzen, große Körner.
R6/2		deutliche Korngrenzen, große Körner, gelbes Material fein verteilt (Feldspat?)
R7/1		matt, teilweise porös, kaum verändert
R7/2		matt, teilweise porös, kaum verändert, Riss durch den ganzen Stein
R8/1		Korngrenzen teilweise erkennbar, Riefen und Löcher eventuell vergrößert.
R8/2	Photo?	Im Bereich von dichtem, gelblichem Material Löcher und Abplatzungen
R9/1	Photo	Korngrenzen deutlich zu sehen. Anlösungen an den Korngrenzen und im Bereich von feinem Material
R9/2		deutliche Korngrenzen
R10/1	Photo ESEM	schwache Sägespuren, Anlösung an den Korngrenzen. Feines weißes Material in Löchern (Gel?)
R10/2	Photo	Nester mit gelbem, schwammartigem Material (Feldspat), angelöst.
R11/1		kaum Veränderung
R11/2		deutliche Korngrenzen und Sägespuren. Kaum Verändert.
R12/1	Photo	deutliche Korngrenzen. Im Bereich feinkristallinen Materials angelöst
R12/2		deutliche Korngrenzen, an den Kanten teilweise ausgebrochen. Sehr inhomogen, wolkig, angelöst?
R13/1		kaum Veränderung matt, etwas Biotit?
R13/2		kaum Veränderung, matt, etwas Biotit?
R14/1		feinkristallin (schwammig). Anlösung im Bereich einer „Glimmer?“ Ader
R14/2		feinkristallin (schwammig). Braune und schwarze Einschlüsse
R15/1	Photo	Riss, Riefe durch ein Nest aus gelbem, schwammigem Material (Feldspat) in der Probenmitte
R15/2		Korngrenzen teils deutlich zu sehen

Tabelle 11.14: Untersuchung der Stressquarz -Proben (Boxberg) unter dem Lichtmikroskop

B1/1	Photo	Sägeflächen matt, feine weiße Ablagerungen
B1/2	Photo	Sägeflächen matt, feine weiße Ablagerungen
B2/1	Photo	deutliche, suturierte Korngrenzen, angelöst.
B2/2		Sägefläche matt, rau, Bruchflächen klar, kaum Veränderung
B3/1		weiß, matt, Anlösung an den Korngrenzen
B3/2		Riefen und Höhlungen, die aber wahrscheinlich vorher schon vorhanden waren
B4/1		Schnittfläche matt, Bruchflächen glänzend, kaum Unterschied zu Referenz. Oberfläche etwas deutlicher strukturiert. Korngrenzen angelöst.
B4/2		analog 4/1
B5/1		unverändert
B5/2		tiefe Riefen entlang der Sägespuren. Nicht eindeutig bestimmbar, ob vorher vorhanden oder angelöst
B6/1		kaum Veränderung
B6/2		kaum Veränderung
B7/1		Sägespuren sichtbar, weiß, kleine Kristalle
B7/2		kaum Veränderung
B8/1	Photo	Vorher vorhandene Löcher und Spalten haben sich vergrößert. Kleine Druse mit gut kristallisierten Quarzkriställchen
B8/2	ESEM	Wenige Stellen mit schwammartigem gelbem Material (Feldspat). In Löchern fein verteiltes weißes Material (Gel?)
B9/1		kaum Veränderung
B9/2		kaum Veränderung
B10/1		Oberfläche deutlich strukturiert, Korngrenzen deutlicher als bei Referenz
B10/2	Photo	Oberfläche deutlich strukturiert, Korngrenzen deutlicher als bei Referenz
B11/1		Sägespuren sichtbar, deutliche Korngrenzen (angelöst). Schwarze „Flitter“
B11/2	Photo	Druse. durchsichtige „Platte“ an der Probenoberfläche abgehoben
B12/1		kaum Verändert, Ausrichtung der Struktur etwas deutlicher
B12/2		kaum Verändert, Ausrichtung der Struktur etwas deutlicher
B13/1	Photo	deutliche Grenzen großer Körner. Es ist nicht eindeutig bestimmbar, ob die Grenzen von vorher schon genauso waren.
B13/2		weiß, matt, feine Körnchen, angelöst
B14/1		kaum Veränderung
B14/2		Riefen an der Schmalseite (gelbes Material, Feldspat), kaum Verändert
B15/1		Adern mit Metallglanz (Biotit?) . Feine gelblich-weiße Substanz in den Klüften verteilt.
B15/2	Photo	Schnittflächen matt. Bruchflächen glänzend. Braune Kriställchen (Biotit?) umgeben von weißem Rand (AKR-Gel) an der Oberfläche

Tabelle 11.15: Untersuchung der Stressquarz-Proben (Oberrhein) unter dem Lichtmikroskop

O1/1		matt, weiß, Löcher im Bereich brauner Einschlüsse.
O1/2		stark zerklüftet, Einschlüsse Biotit?
O2/1	Photo	Löcher im Bereich gelblicher Verfärbungen, Korngrenzen schwach erkennbar
O2/2		Löcher im Bereich gelblicher Verfärbungen, Korngrenzen schwach erkennbar
O3/1		schwache Sägespuren, Korngrenzen schwach erkennbar, Löcher, Poren
O3/2		Sägespuren deutlicher als O3/1
O4/1		sichtbare Korngrenzen, sehr kleine Körner, Löcher, kaum Unterschied zu Referenz
O4/2		sichtbare Korngrenzen, sehr kleine Körner, Löcher, kaum Unterschied zu Referenz
O5/1		deutliche Korngrenzen, Löcher, kaum Verändert
O5/2		deutliche Korngrenzen, Löcher, kaum Verändert
O6/1		kaum Sägespuren, kleine Löcher
O6/2		kaum Sägespuren, kleine Löcher
O7/1		Rillen entlang der Korngrenzen und im Bereich von feinem Material
O7/2		Rillen entlang der Korngrenzen und im Bereich von feinem Material
O8/1		homogen weiß, entlang vorher vorhandener Übergänge (Grenzen) angelöst
O8/2		homogen weiß, entlang vorher vorhandener Übergänge (Grenzen) angelöst
O9/1		deutliche Korngrenzen, Rillen entlang orange-gelben Materials
O9/2		deutliche Korngrenzen, Rillen entlang orange-gelben Materials, angelöst im Bereich feinen Materials
O10/1		kaum Veränderung
O10/2		kaum Veränderung
O11/1		kaum Veränderung
O11/2		feiner durchgehender Riss an einer Seite (eventuell schon vorher vorhanden)
O12/1		Sägespuren kaum erkennbar, feine Risse mit gleicher Orientierung
O12/2		Sägespuren kaum erkennbar, feine Risse mit gleicher Orientierung
O13/1	Photo	Oberfläche matt, Materialverlust entlang gelblicher Adern (Lamellen, Löcher)
O13/2		wie O13/1 aber schwächer geädert, nicht durchgehender Riss an einer Ecke
O14/1	Photo	deutliche Rinnen an den Korngrenzen
O14/2		deutliche Rinnen an den Korngrenzen und im Bereich gelber Einschlüsse
O15/1		kaum Veränderung
O15/2		kaum Veränderung



Tabelle 11.16: Auswertung der Stressquarz-Proben (Wallendorf) unter dem Lichtmikroskop

W1/1		Sägespuren, Korngrenzen schwach angelöst
W1/2		Sägespuren, Korngrenzen schwach angelöst
W2/1		schwache Sägespuren, Oberfläche matt, schwach angelöst
W2/2		schwache Sägespuren, Oberfläche matt, schwach angelöst
W3/1	Photo	zerklüftet, wenig dicht, stark strukturiert und verfärbt, Korngrenzen angelöst
W3/2		zerklüftet, wenig dicht, stark strukturiert und verfärbt, Korngrenzen angelöst
W4/1		sehr dicht, kaum verändert
W4/2		sehr dicht, kaum verändert, im Bereich gelber Verfärbungen schwach angelöst
W5/1		Sägespuren, Korngrenzen schwach angelöst
W5/2		Sägespuren, Korngrenzen schwach angelöst
W6/1		Korngrenzen angelöst, wolkig
W6/2		Korngrenzen angelöst, wolkig
W7/1		Korngrenzen schwach erkennbar, angelöst?
W7/2		Korngrenzen schwach erkennbar, angelöst
W8/1	Photo!	an Übergang zwischen dichtem, glasigem Material und feinkristallinem M. Riss, glasige Schicht abgehoben
W8/2		kleine durchsichtige Adern, an diesen Stellen angelöst
W9/1		schwach angelöst
W9/2		Adern aus schwach rötlichem, feinem Material angelöst
W10/1		Korngrenzen deutlich angelöst, Löcher
W10/2	Photo!!	Korngrenzen deutlich angelöst, Löcher
W11/1		große Löcher, wenig dicht, angelöst im Bereich gelblicher Adern
W11/2	ESEM	große Löcher, wenig dicht, angelöst im Bereich gelblicher Adern, weißer Niederschlag oder Rückstand in den Löchern
W12/1		angelöst, wolkig, stark gefurcht, Löcher
W12/2		angelöst, wolkig, stark gefurcht, Löcher, kleine Druse
W13/1		kaum Veränderung
W13/2		kaum Veränderung
W14/1		schwache Sägespuren, Korngrenzen schwach angelöst
W14/2		Korngrenzen wolkig angelöst, gelbliche Adern
W15/1		wenig verändert, schwach angelöst im Bereich der Korngrenzen und Adern
W15/2		wenig verändert, schwach angelöst im Bereich der Korngrenzen und Adern

## 11.5 Si-Gehalte in den Versuchslösungen der Gesteins-Proben außer Stressquarz

*Tabelle 11.17: Mittels ICP-AES bestimmte Si-Gehalte in den Probenlösungen nach einer Versuchsdauer von zwei Jahren*

Probe (pH14)	Si mg/l	Probe (pH13,3)	Si mg/l
P1	76,8	P1	53,3
P2	158	P2	93,8
P3	177	P3	111
P4	49,7	P4	25
P5	118	P5	58,1
P6	355	P6	310
P7	200	P7	50,7
P9	111	P9	50,7
P10	60,5	P10	60,3
P11	85,6	P11	57
P14	86,4	P14	74,7
P15	97,8	P15	61,7
P16	117	P16	103
P17	132	P17	51
P18	416	P18	306
P19	73,3	P19	66,8
P20	458	P20	354
P21	102	P21	104
P22	123	P22	73,1
P23	114	P23	68,1
P24	81,9	P24	57,6
P25	417	P25	551
P26	103	P26	77,7
P27	88,7	P27	43,5
P28	38,6	P28	20,76

## 11.6 Rheinkies (Proben R)

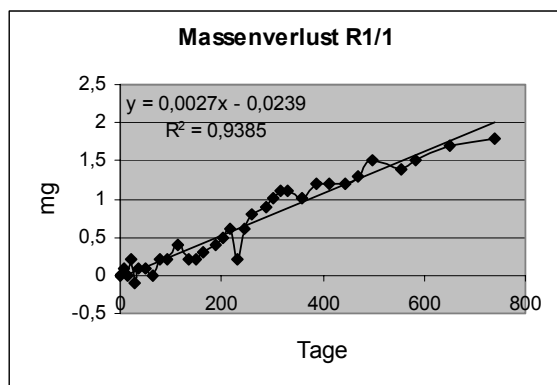


Bild 11.1: Massenverlust R1/1

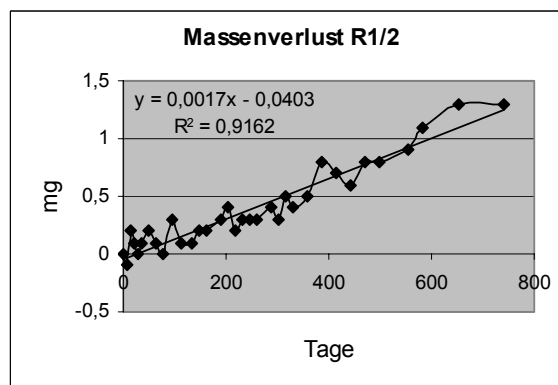


Bild 11.2: Massenverlust R1/2

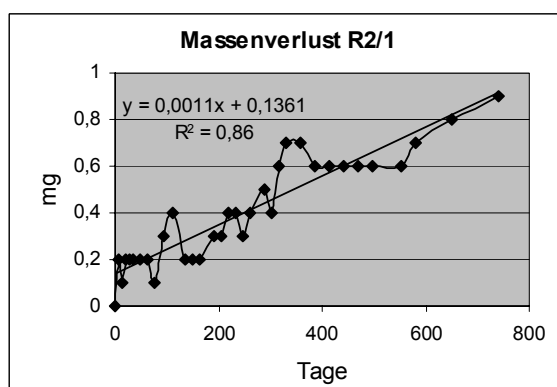


Bild 11.3: Massenverlust R2/1

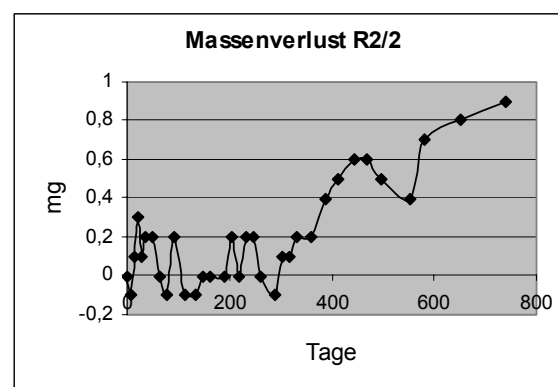


Bild 11.4: Massenverlust R2/2

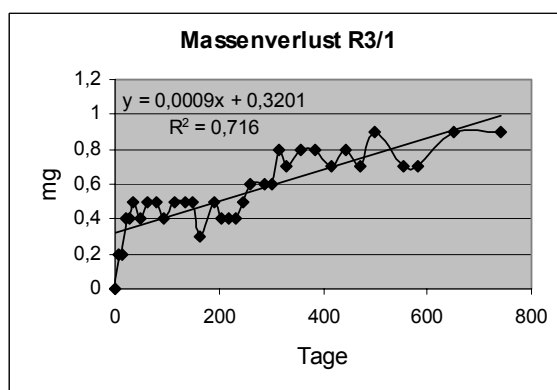


Bild 11.5: Massenverlust R3/1

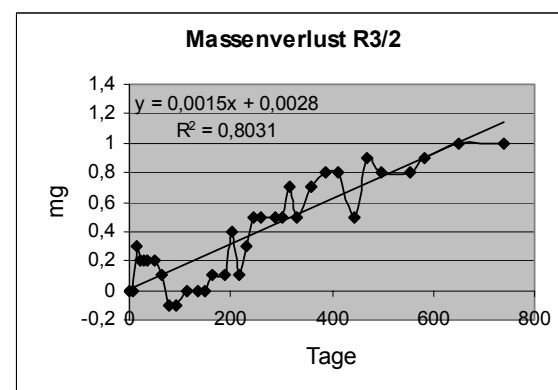


Bild 11.6: Massenverlust R3/2

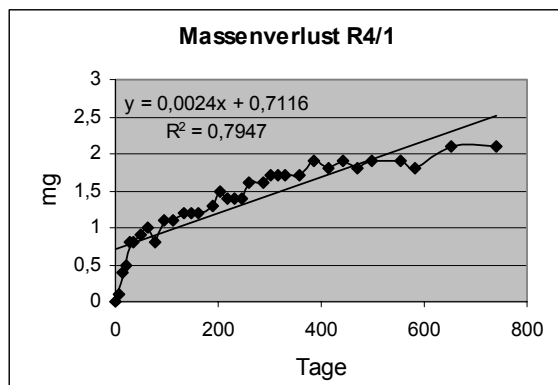


Bild 11.7: Massenverlust R4/1

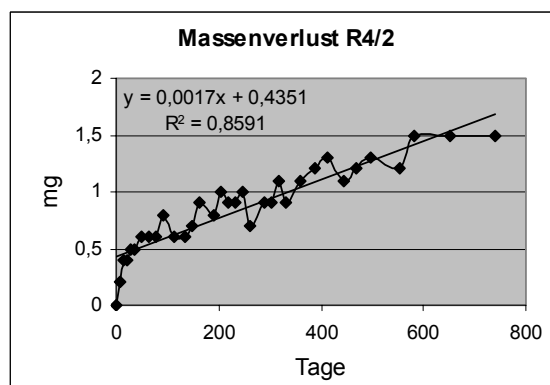


Bild 11.8: Massenverlust R4/2

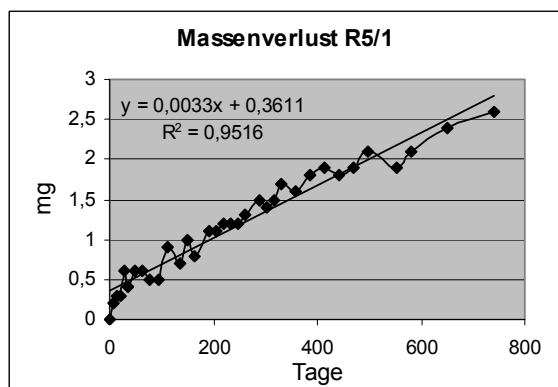


Bild 11.9: Massenverlust 5/1

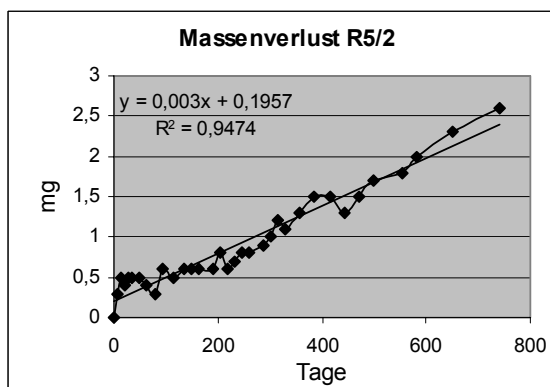


Bild 11.10: Massenverlust 5/2

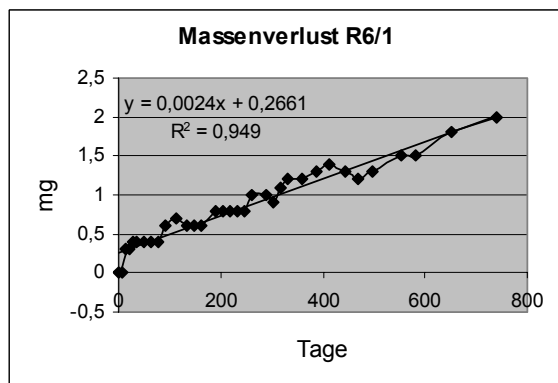


Bild 11.11: Massenverlust R6/1

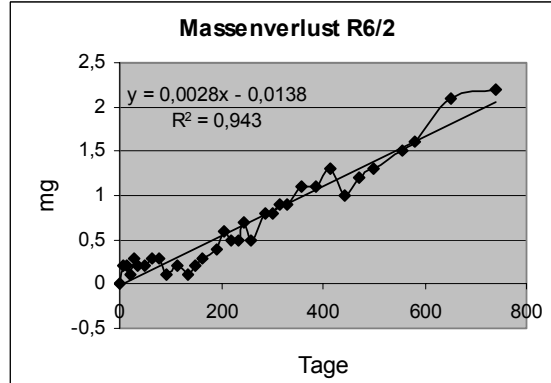


Bild 11.12: Massenverlust R6/2

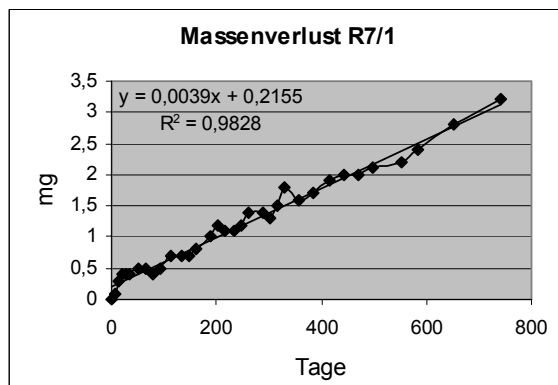


Bild 11.13: Massenverlust R7/1

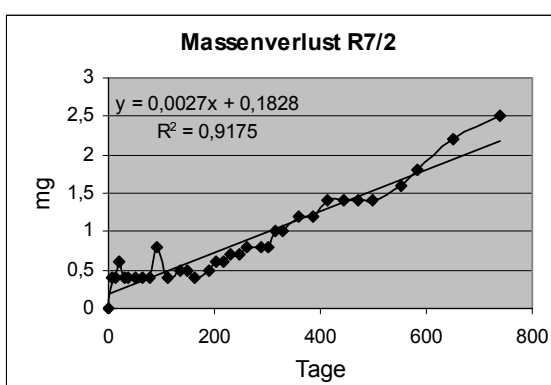


Bild 11.14: Massenverlust R7/2

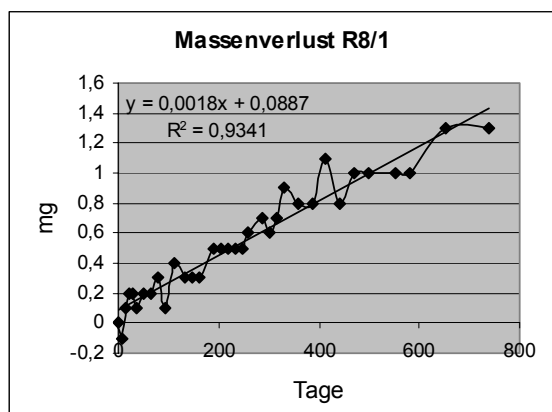


Bild 11.15: Massenverlust R8/1

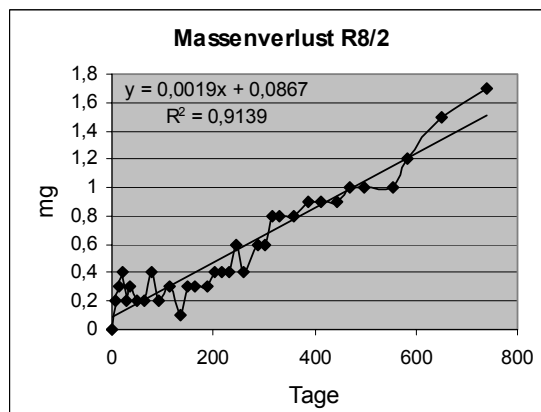


Bild 11.16: Massenverlust R8/2

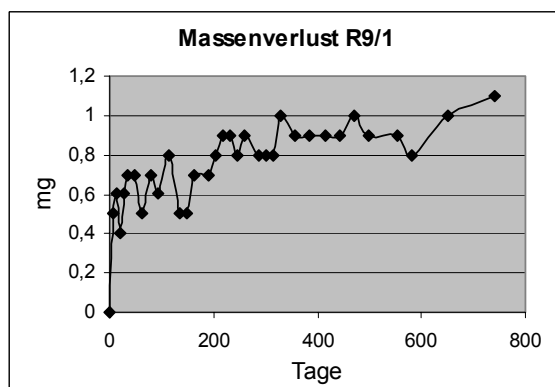


Bild 11.17: Massenverlust R9/1

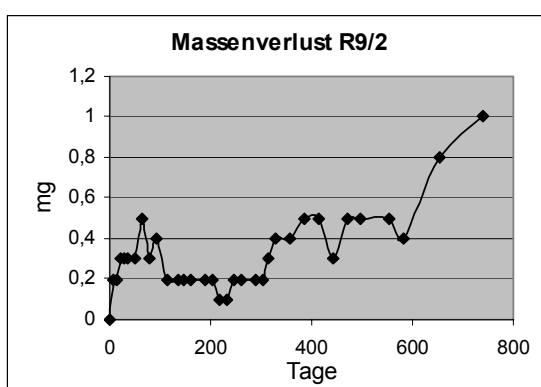


Bild 11.18: Massenverlust R9/2

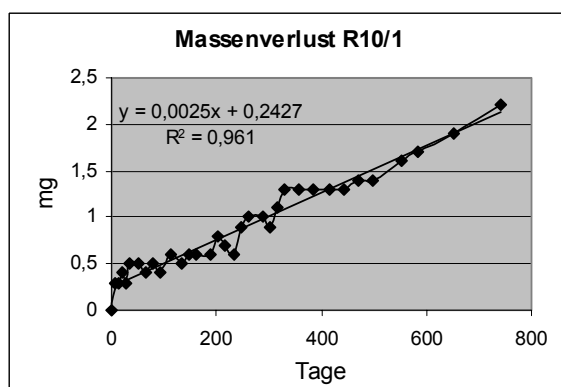


Bild 11.19: Massenverlust R10/1

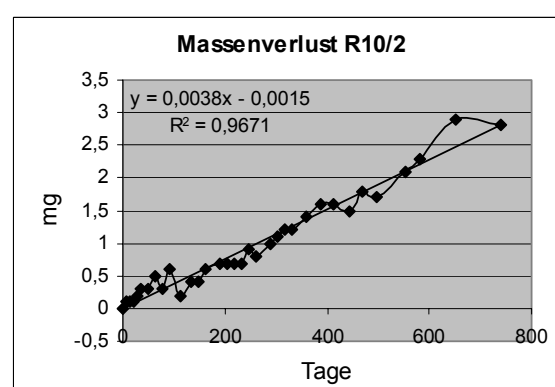


Bild 11.20: Massenverlust R10/2

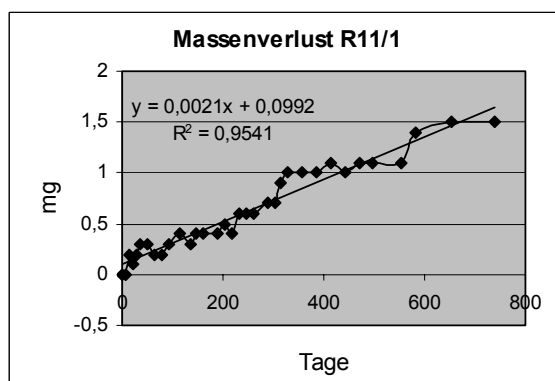


Bild 11.21: Massenverlust R11/1

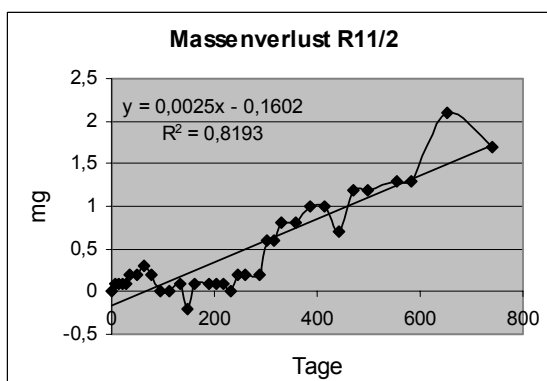


Bild 11.22: Massenverlust R11/2

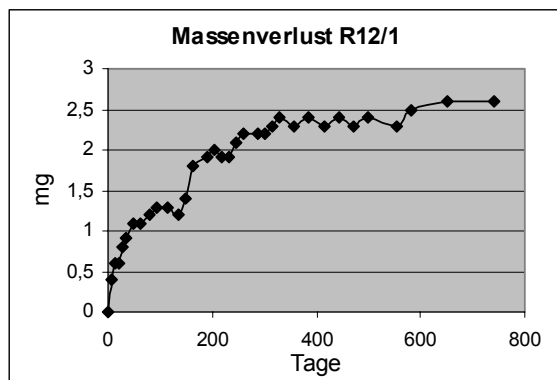


Bild 11.23: Massenverlust R12/1

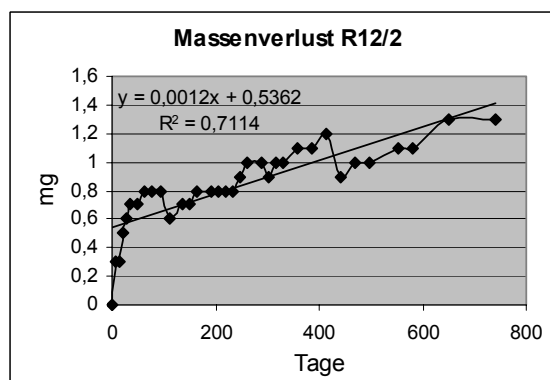


Bild 11.24: Massenverlust R12/2

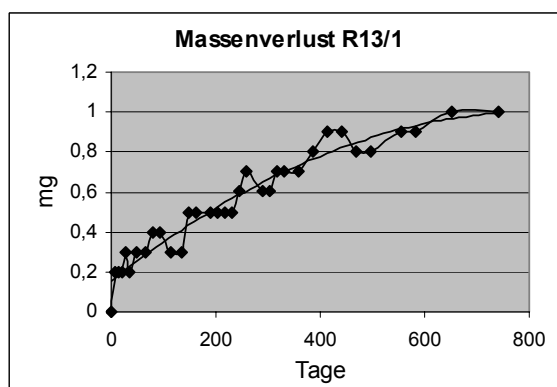


Bild 11.25: Massenverlust R13/1

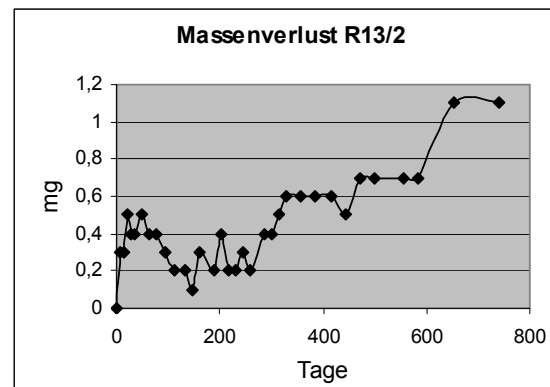


Bild 11.26: Massenverlust R13/2

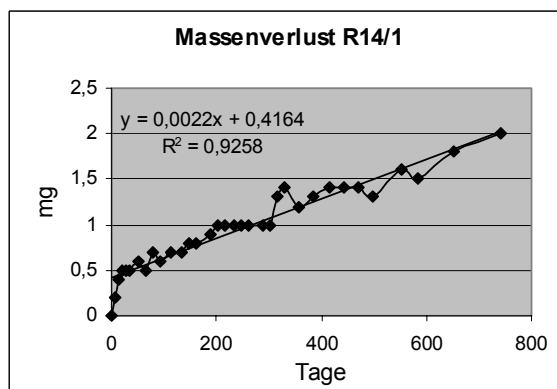


Bild 11.27: Massenverlust R14/1

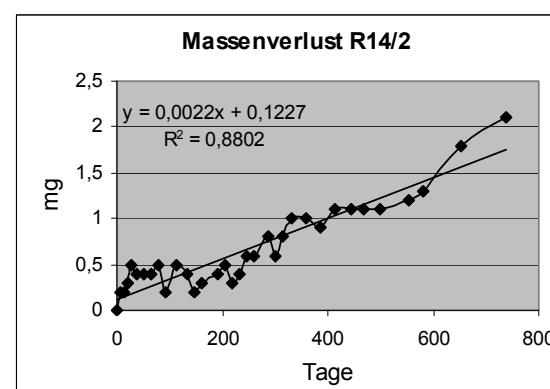


Bild 11.28: Massenverlust R14/2

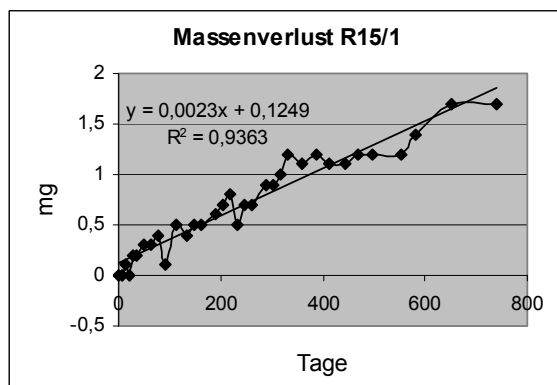


Bild 11.29: Massenverlust R15/1

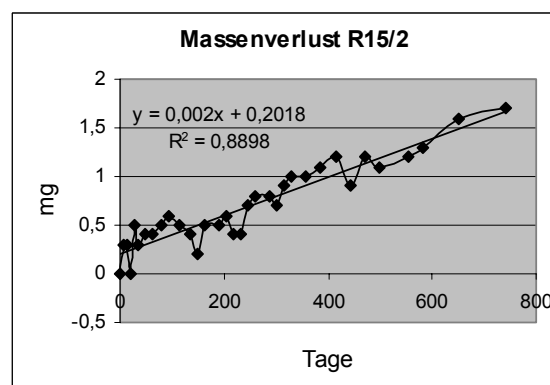


Bild 11.30: Massenverlust R15/2

## 11.7 Oberrheinkies (Proben O)

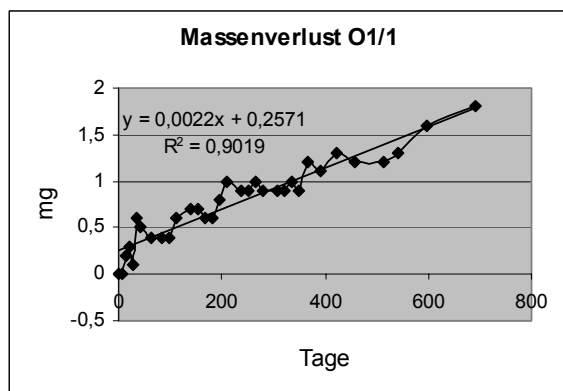


Bild 11.31: Massenverlust O1/1

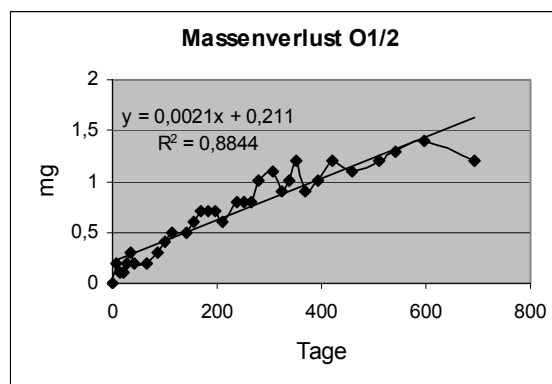


Bild 11.32: Massenverlust O1/2

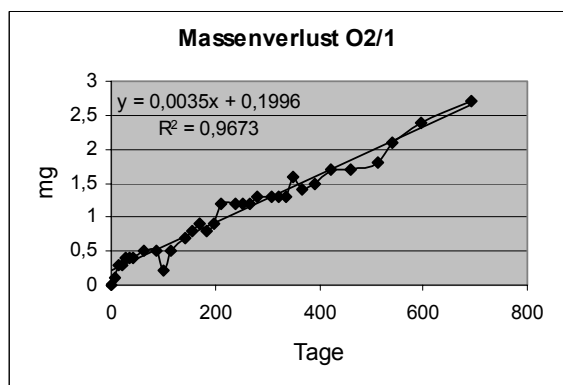


Bild 11.33: Massenverlust O2/1

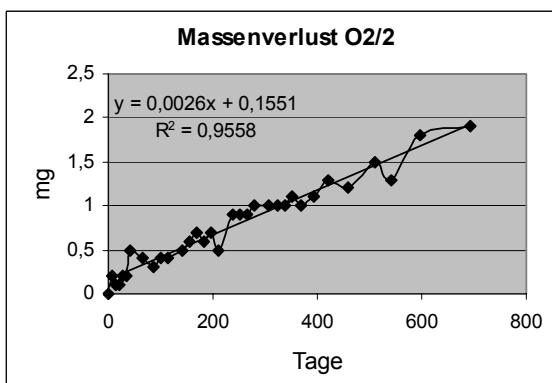


Bild 11.34: Massenverlust O2/2

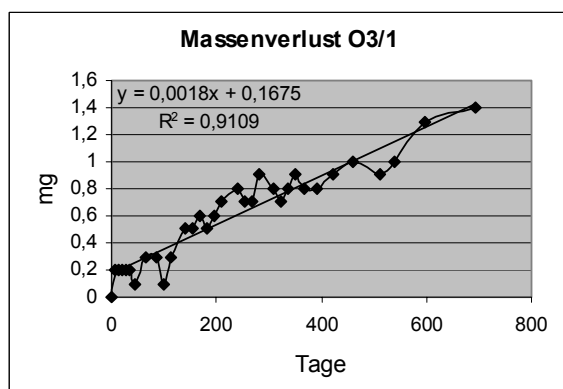


Bild 11.35: Massenverlust O3/1

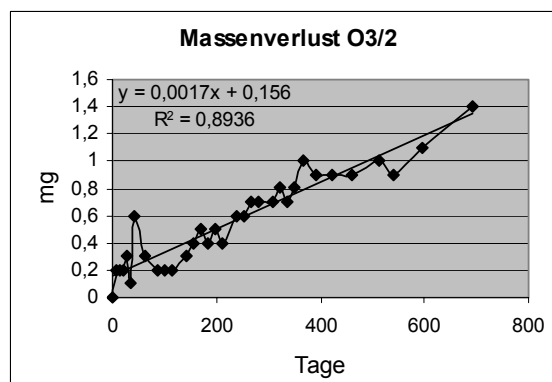


Bild 11.36: Massenverlust O3/2

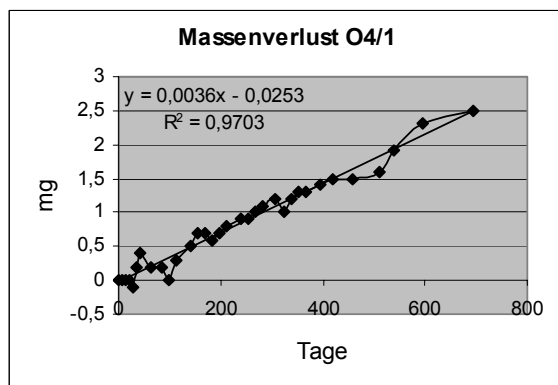


Bild 11.37: Massenverlust O4/1

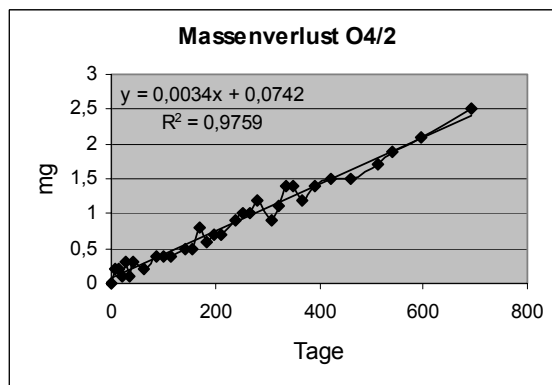


Bild 11.38: Massenverlust O4/2

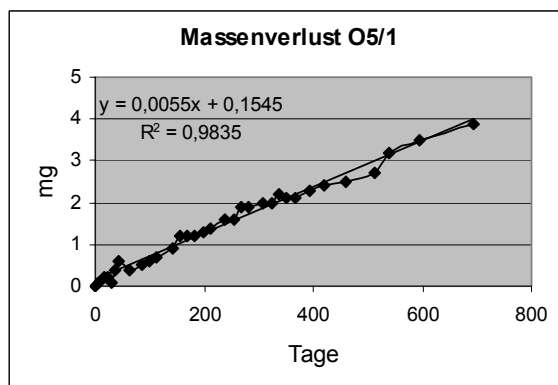


Bild 11.39: Massenverlust O5/1

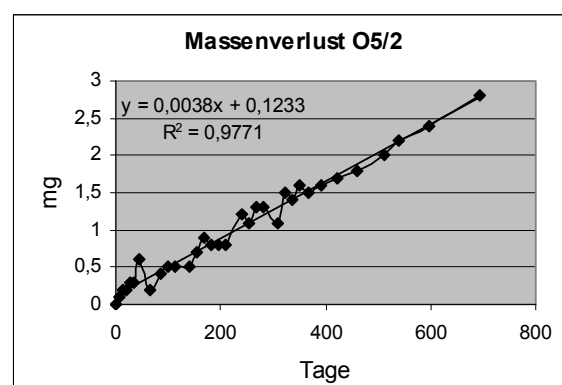


Bild 11.40: Massenverlust O5/2

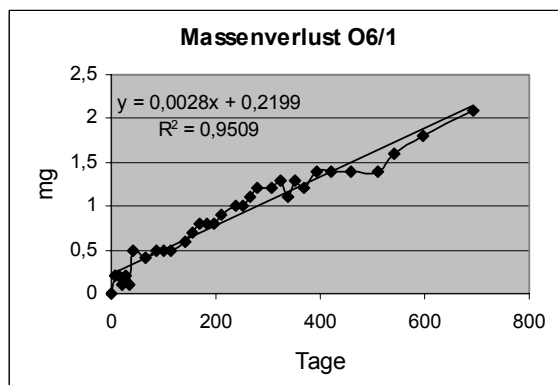


Bild 11.41: Massenverlust O6/1

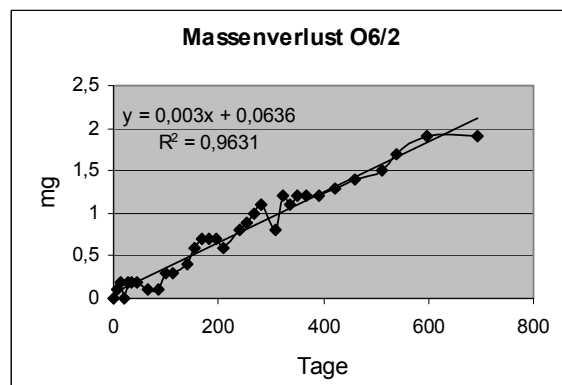


Bild 11.42: Massenverlust O6/2

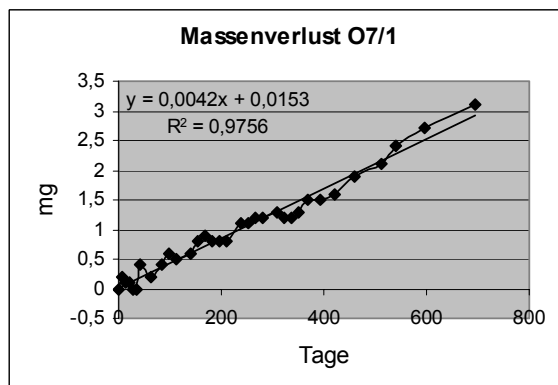


Bild 11.43: Massenverlust O7/1

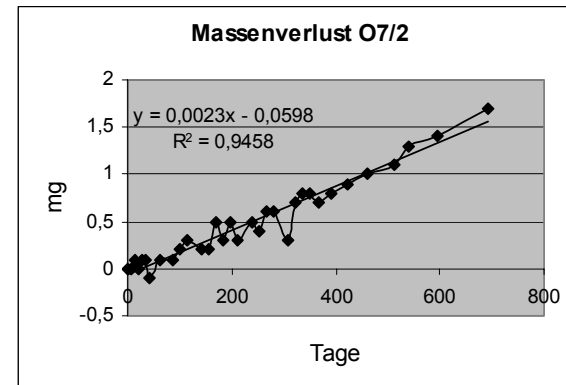


Bild 11.44: Massenverlust O7/2



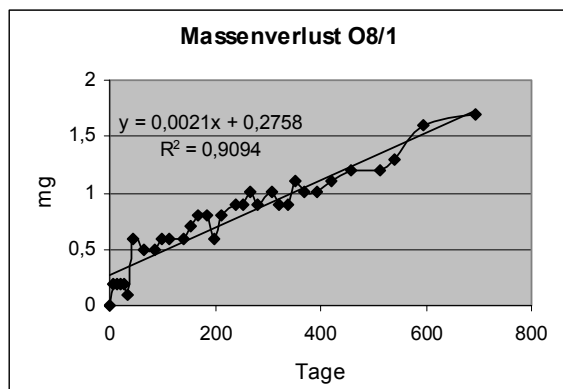


Bild 11.45: Massenverlust O8/1

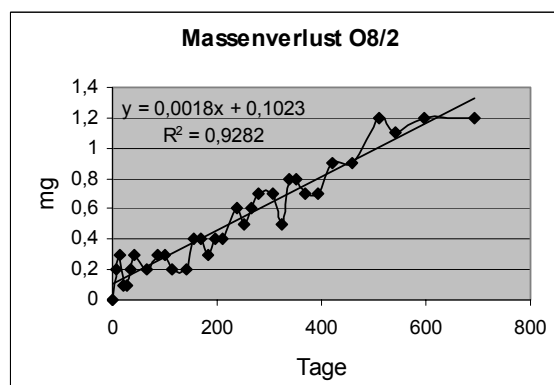


Bild 11.46: Massenverlust O8/2

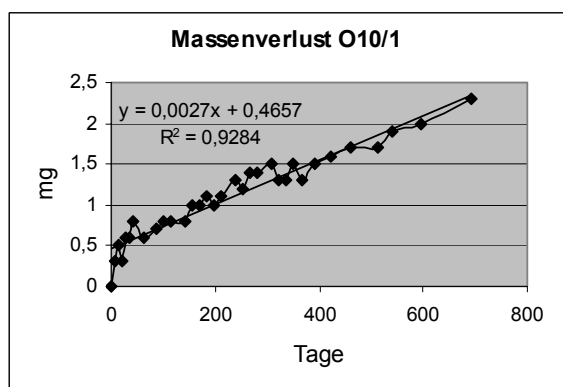


Bild 11.47: Massenverlust O10/1

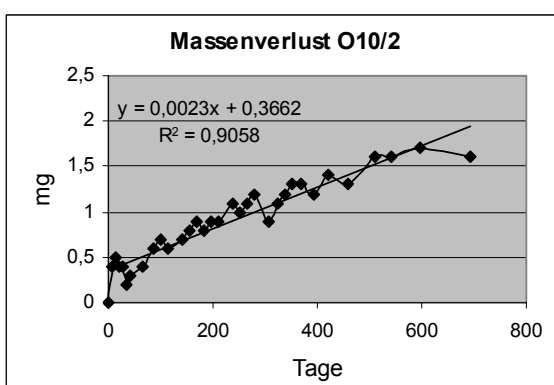


Bild 11.48: Massenverlust O10/2

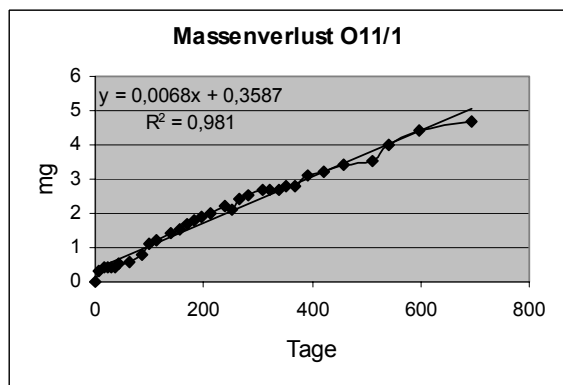


Bild 11.49: Massenverlust O11/1

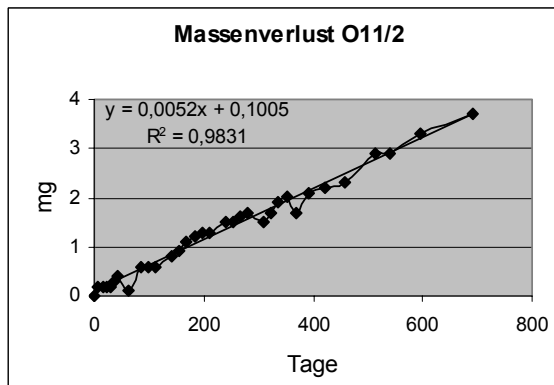


Bild 11.50: Massenverlust O11/2

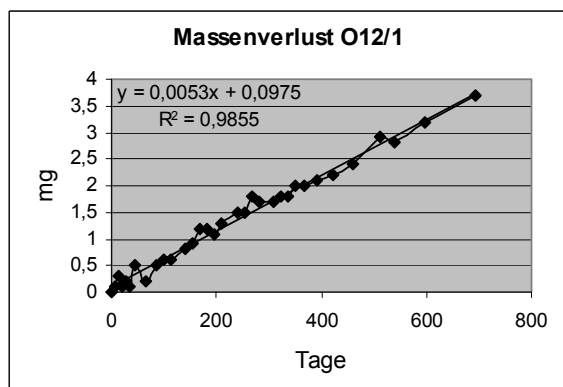


Bild 11.51: Massenverlust O12/1

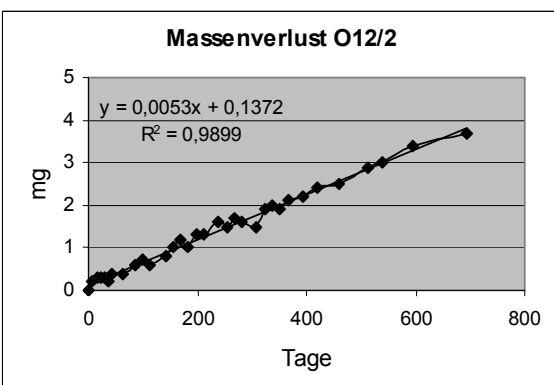


Bild 11.52: Massenverlust O12/2

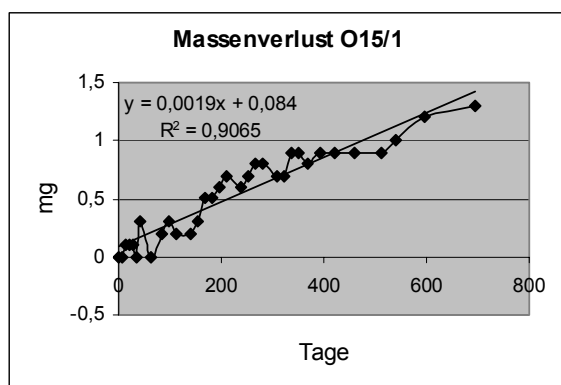


Bild 11.53: Massenverlust O15/1

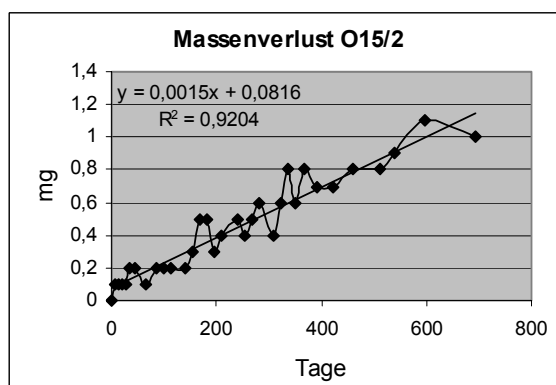


Bild 11.54: Massenverlust O15/2

## 11.8 Wallendorfer Kies (Proben W)

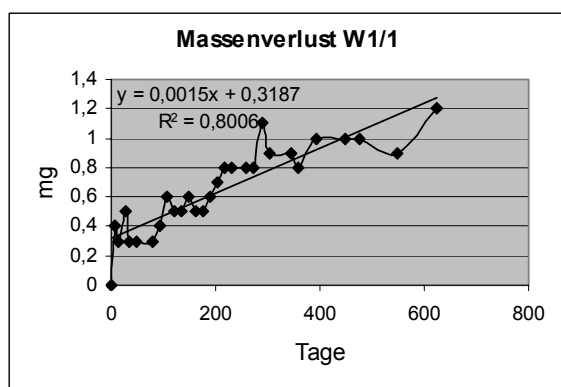


Bild 11.55: Massenverlust W1/1

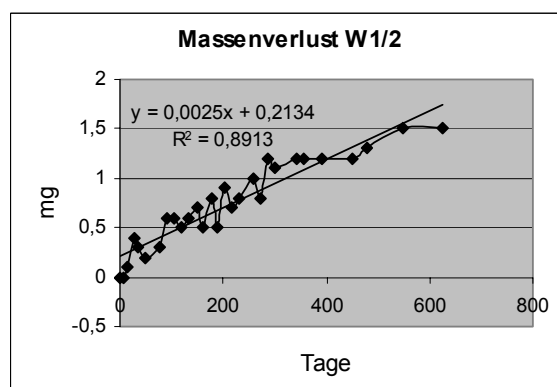


Bild 11.56: Massenverlust W1/2

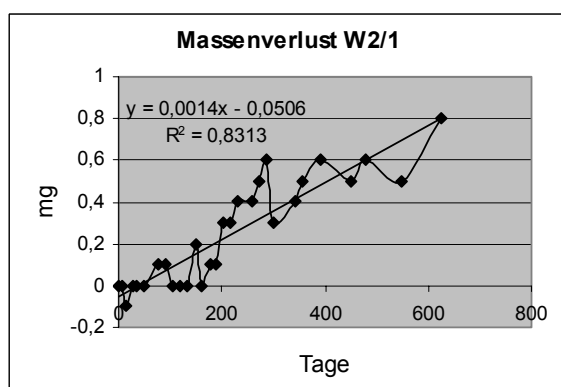


Bild 11.57: Massenverlust W2/1

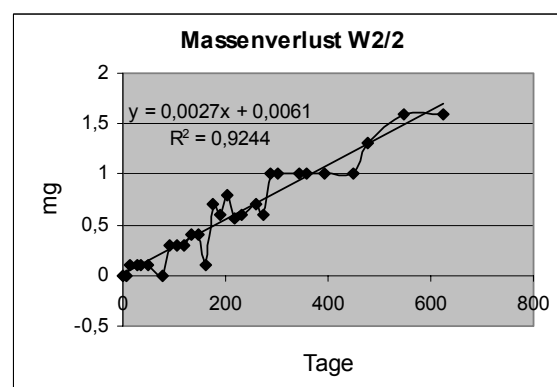


Bild 11.58: Massenverlust W2/2

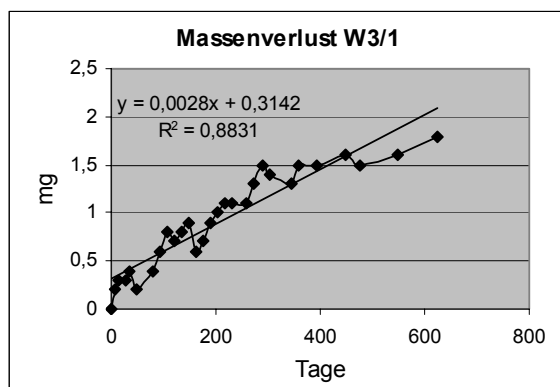


Bild 11.59: Massenverlust W3/1

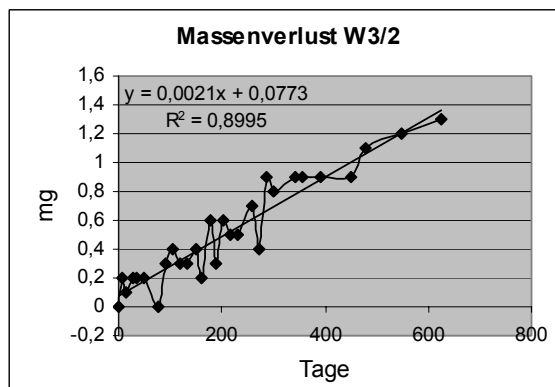


Bild 11.60: Massenverlust W3/2

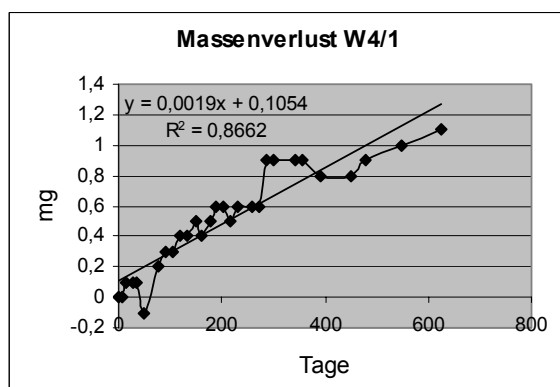


Bild 11.61: Massenverlust W4/1

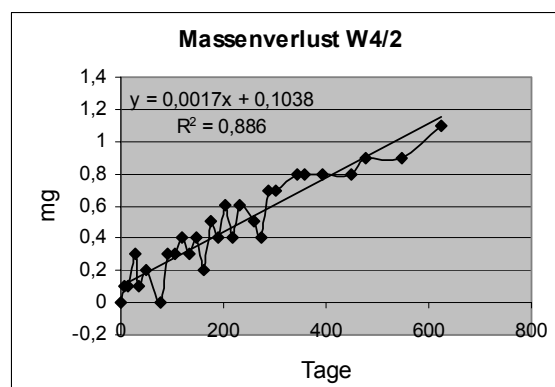


Bild 11.62: Massenverlust W4/2

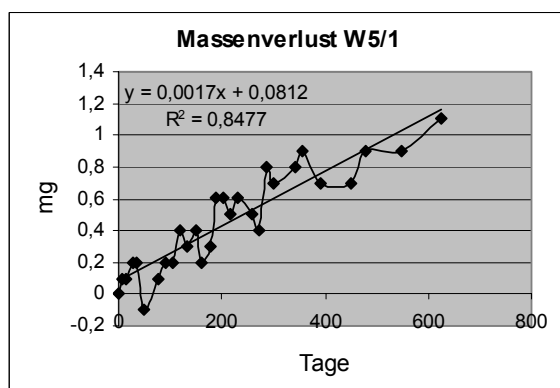


Bild 11.63: Massenverlust W5/1

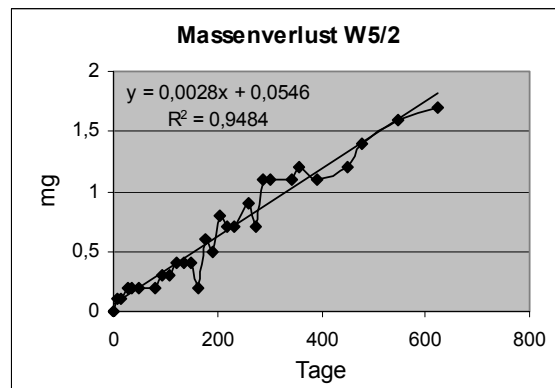


Bild 11.64: Massenverlust W5/2

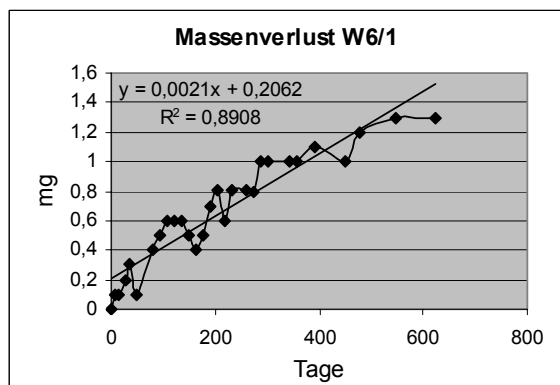


Bild 11.65: Massenverlust W6/1

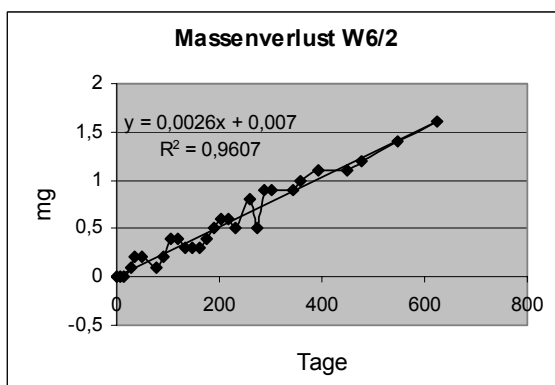


Bild 11.66: Massenverlust W6/2

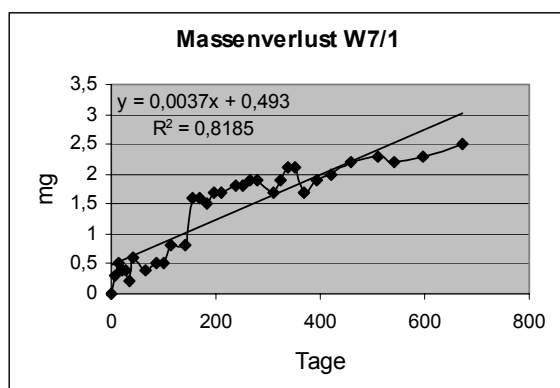


Bild 11.67: Massenverlust W7/1

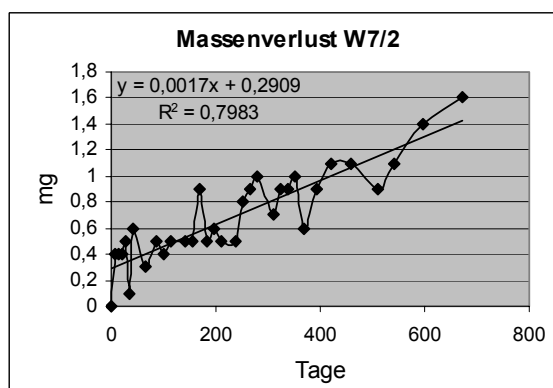


Bild 11.68: Massenverlust W7/2

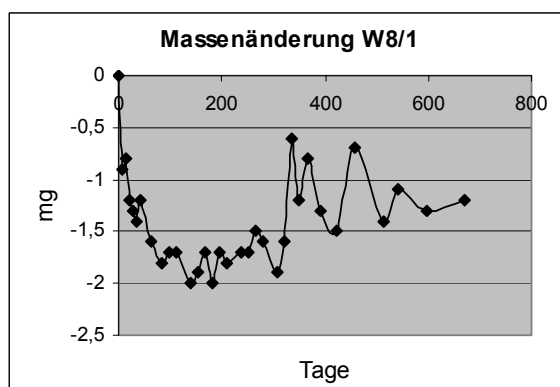


Bild 11.69: Massenverlust W8/1

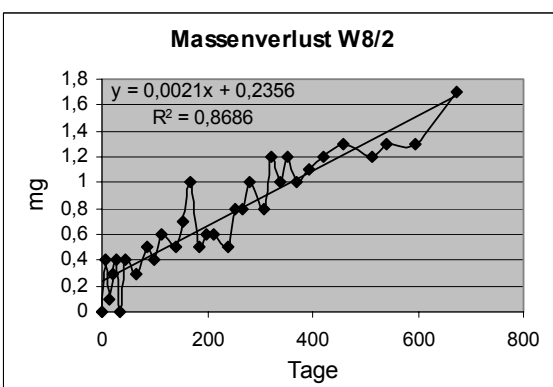


Bild 11.70: Massenverlust W8/2

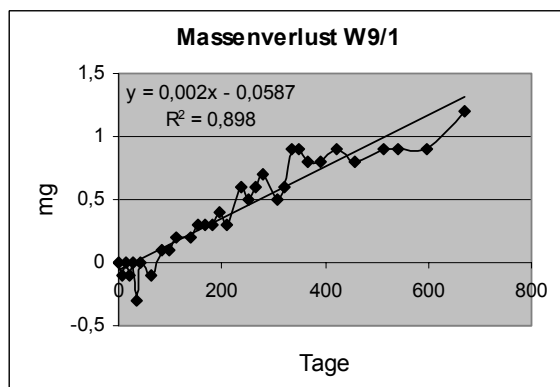


Bild 11.71: Massenverlust W9/1

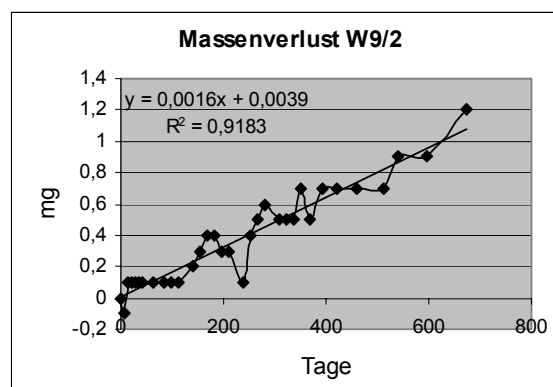


Bild 11.72: Massenverlust W9/2

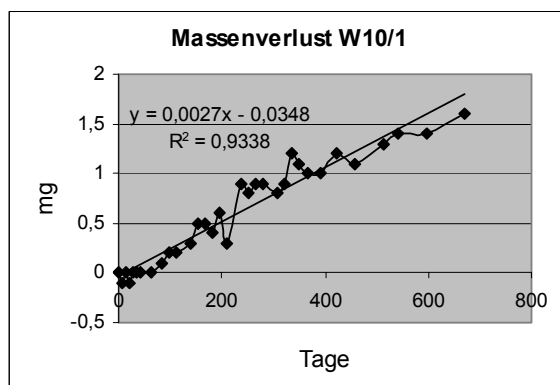


Bild 11.73: Massenverlust W10/1

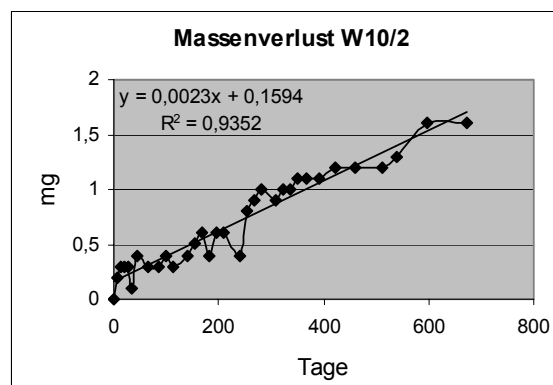


Bild 11.74: Massenverlust W10/2

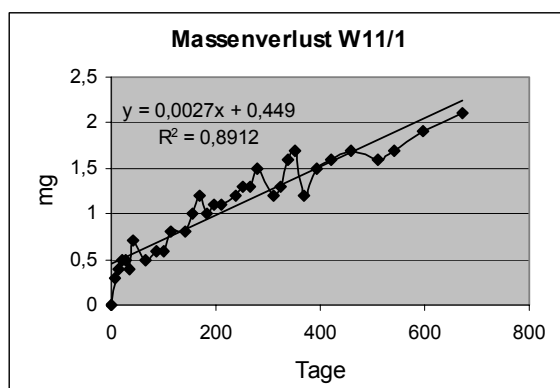


Bild 11.75: Massenverlust W11/1

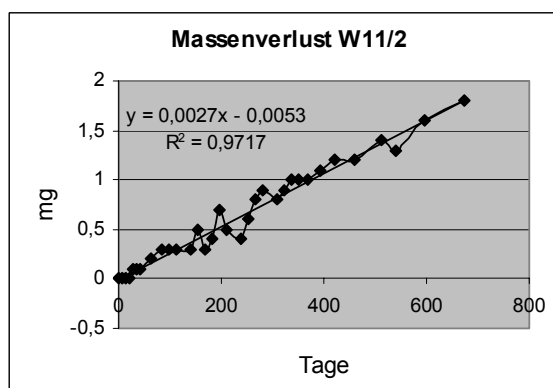


Bild 11.76: Massenverlust W11/2

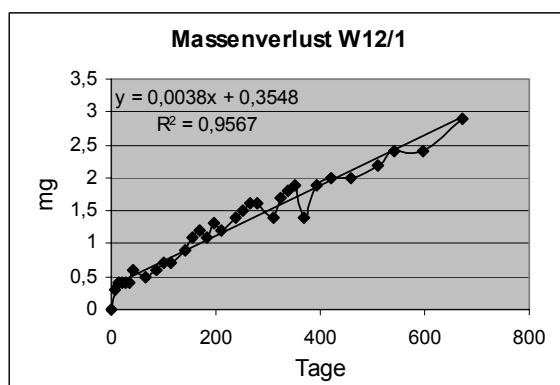


Bild 11.77: Massenverlust W12/1

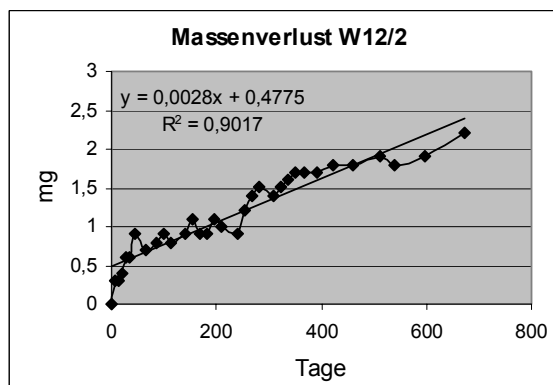


Bild 11.78: Massenverlust W12/2

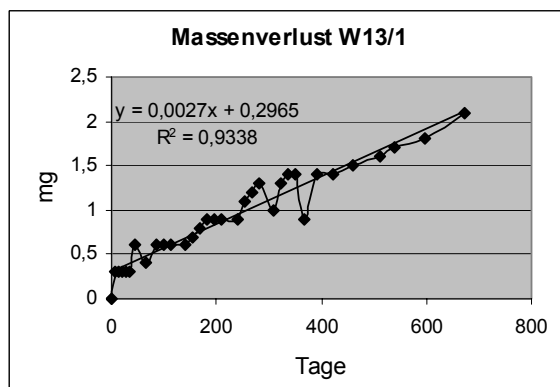


Bild 11.79: Massenverlust W13/1

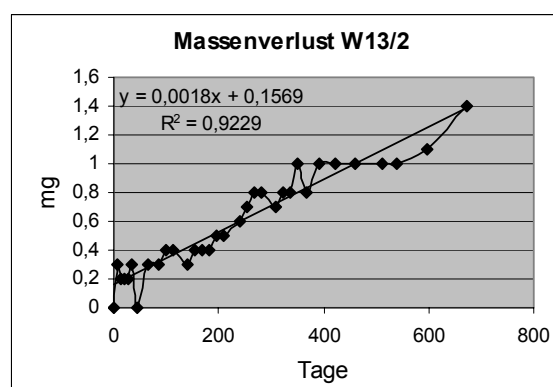


Bild 11.80: Massenverlust W13/2

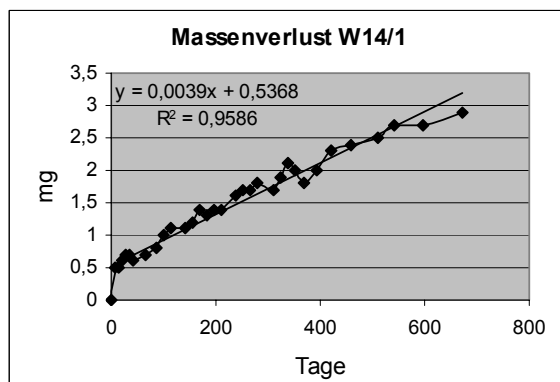


Bild 11.81: Massenverlust W14/1

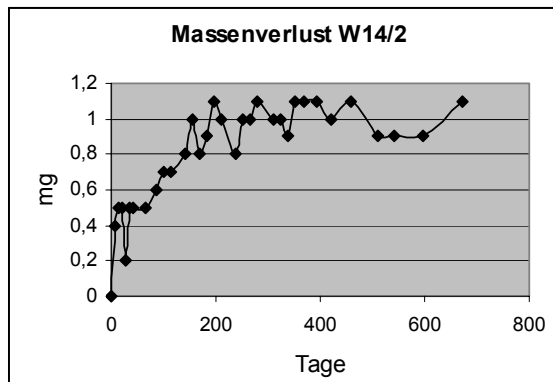


Bild 11.82: Massenverlust W14/2

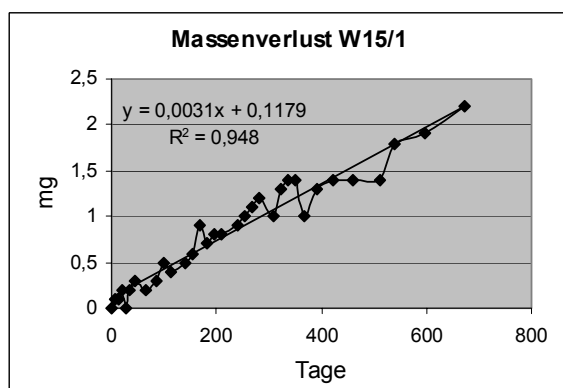


Bild 11.83: Massenverlust W15/1

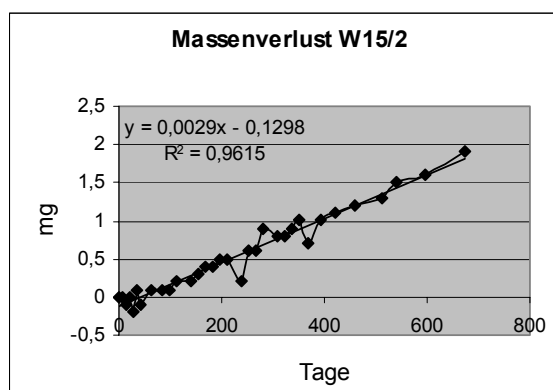


Bild 11.84: Massenverlust W15/2

## 11.9 Stressquarz Boxberg (Proben B)

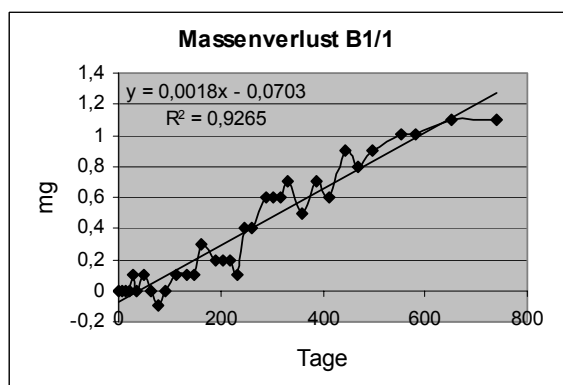


Bild 11.85: Massenverlust B1/1

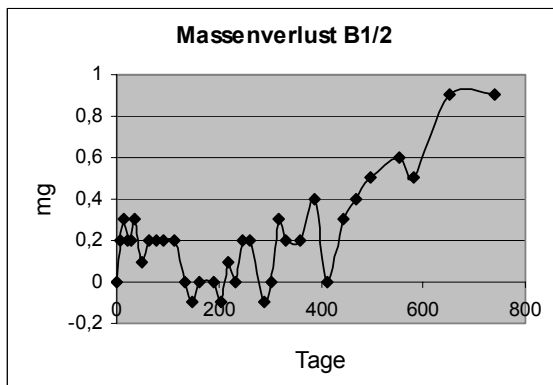


Bild 11.86: Massenverlust B1/2

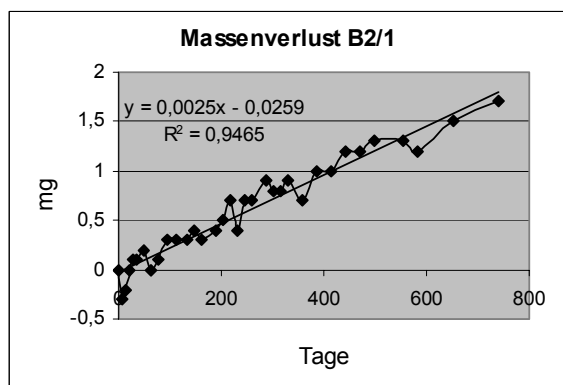


Bild 11.87: Massenverlust B2/1

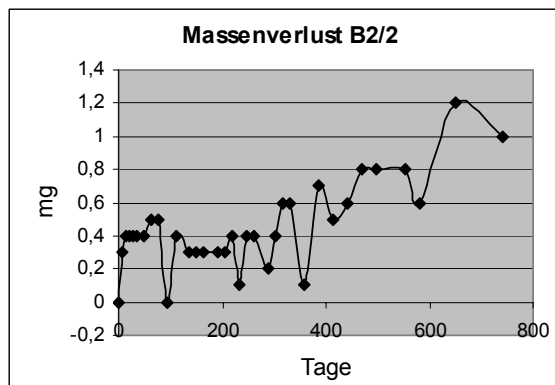


Bild 11.88: Massenverlust B2/2

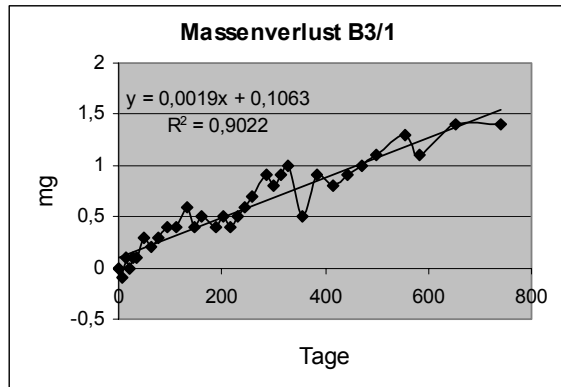


Bild 11.89: Massenverlust B3/1

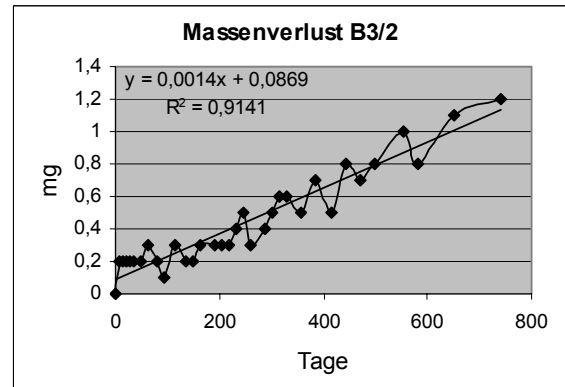


Bild 11.90: Massenverlust B3/2

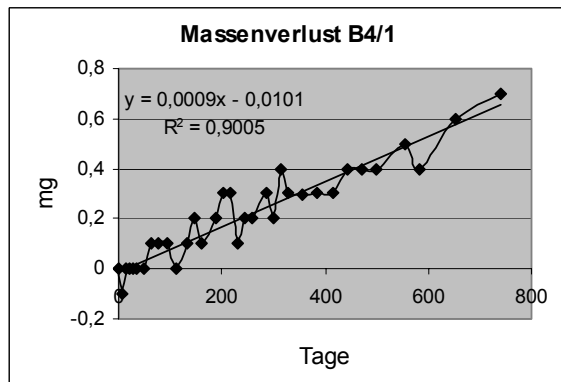


Bild 11.91: Massenverlust B4/1

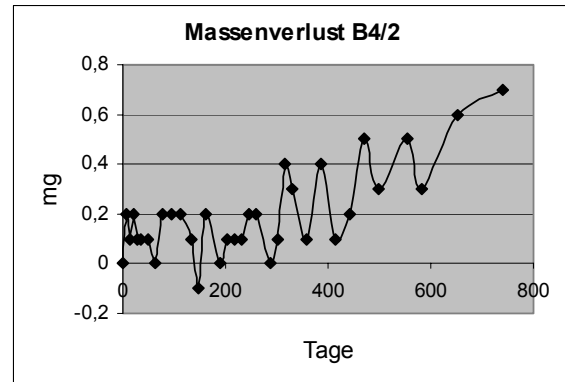


Bild 11.92: Massenverlust B4/2

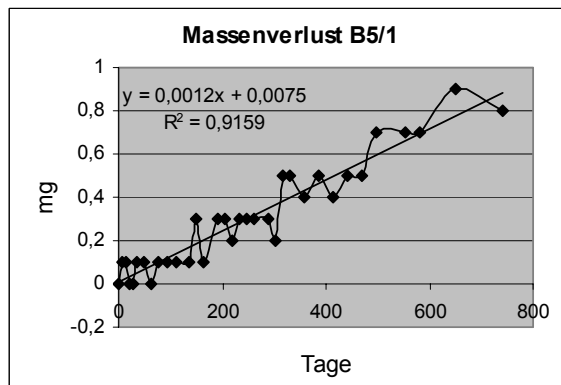


Bild 11.93: Massenverlust B5/1

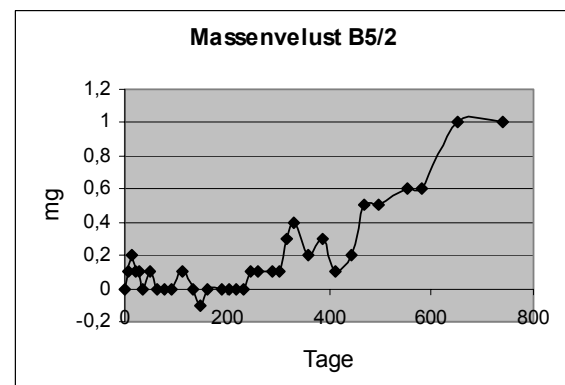


Bild 11.94: Massenverlust B5/2

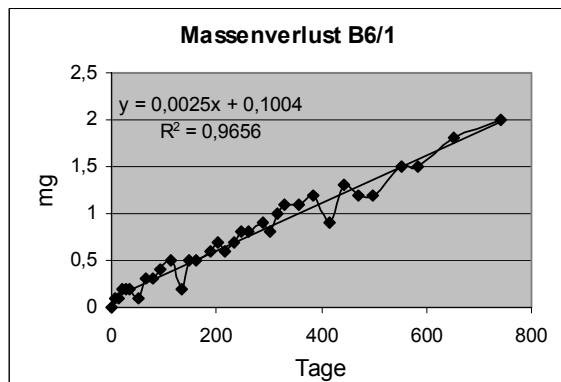


Bild 11.95: Massenverlust B6/1

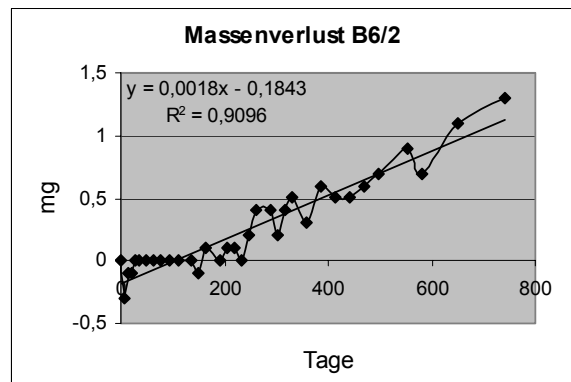


Bild 11.96: Massenverlust B6/2

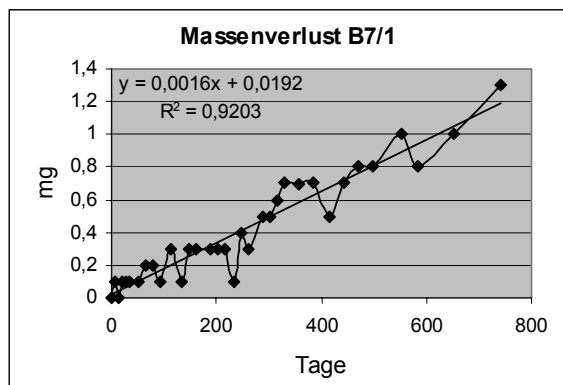


Bild 11.97: Massenverlust B7/1

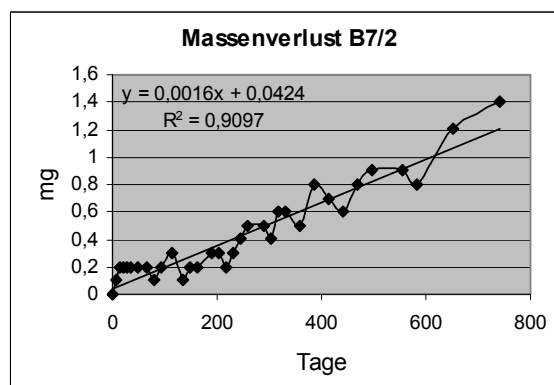


Bild 11.98: Massenverlust B7/2

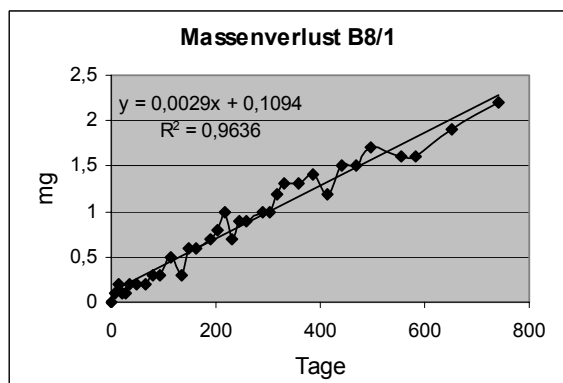


Bild 11.99: Massenverlust B8/1

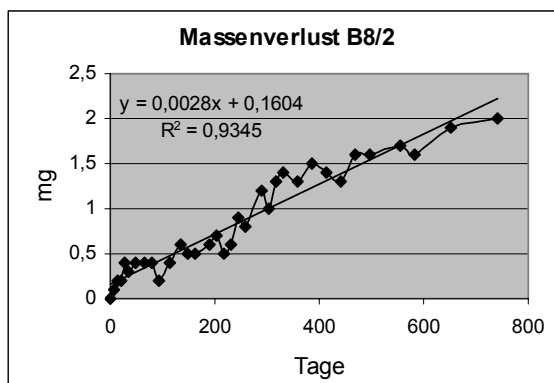


Bild 11.100: Massenverlust B8/2

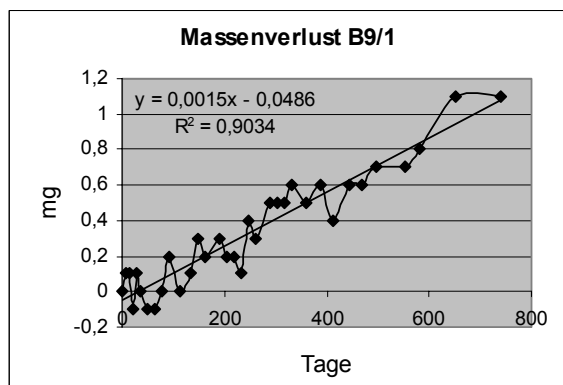


Bild 11.101: Massenverlust B9/1

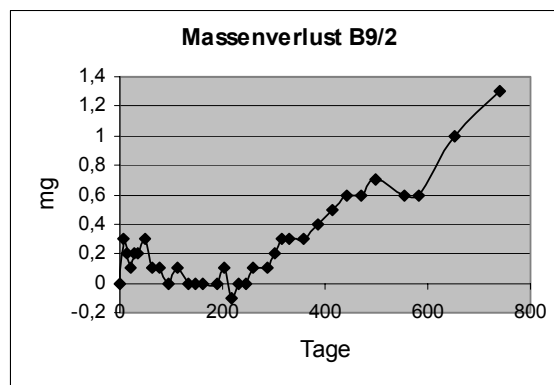


Bild 11.102: Massenverlust B9/2

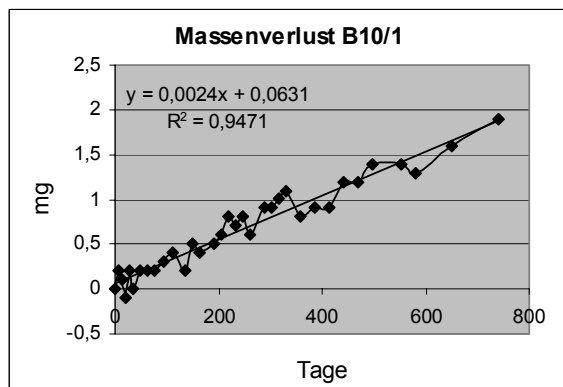


Bild 11.103: Massenverlust B10/1

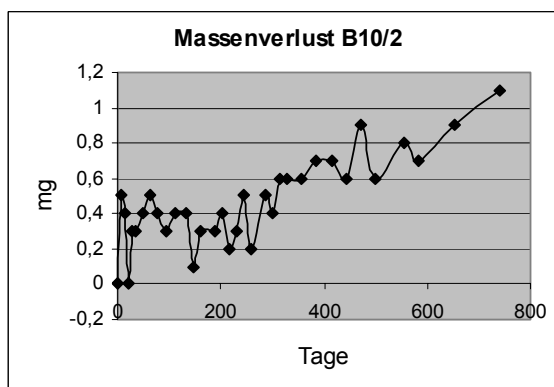


Bild 11.104: Massenverlust B10/2



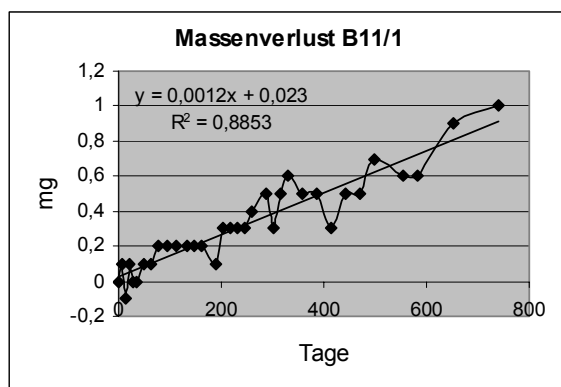


Bild 11.105: Massenverlust B11/1

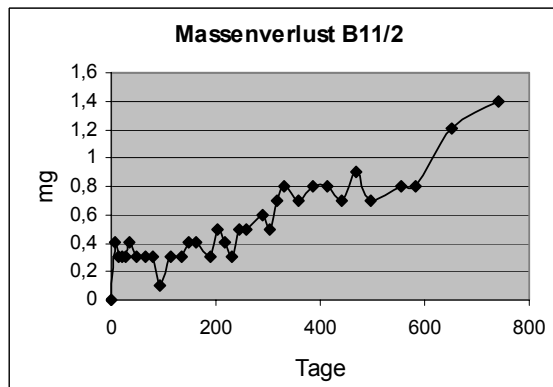


Bild 11.106: Massenverlust B11/2

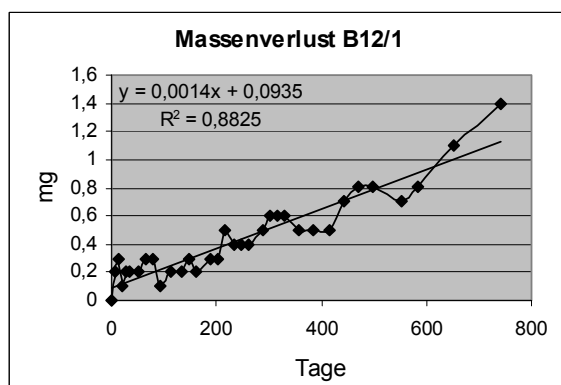


Bild 11.107: Massenverlust B12/1

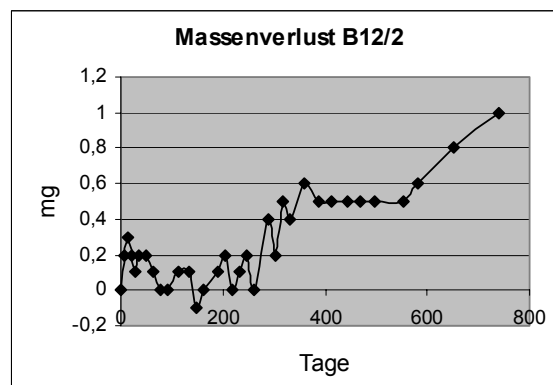


Bild 11.108: Massenverlust B12/2

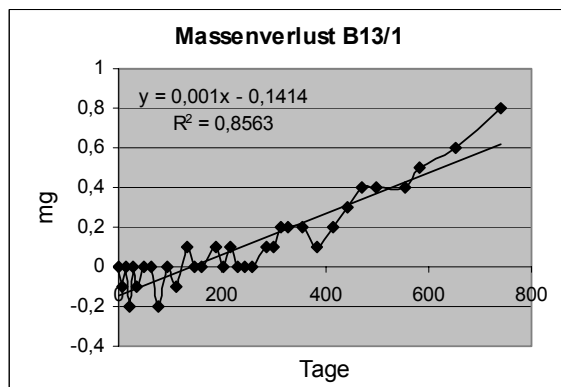


Bild 11.109: Massenverlust B13/1

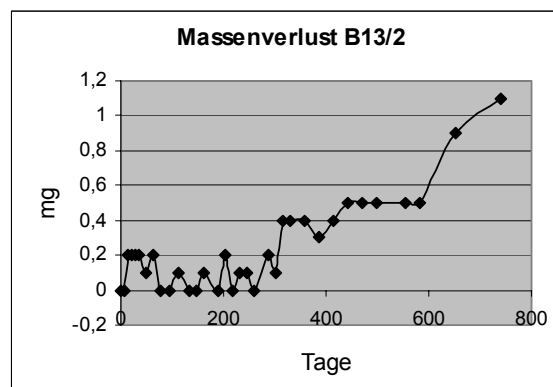


Bild 11.110: Massenverlust B13/2

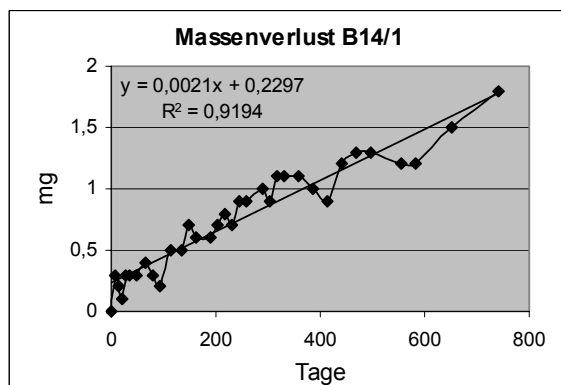


Bild 11.111: Massenverlust B14/1

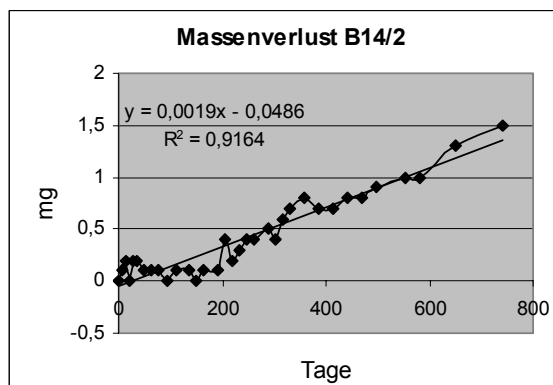
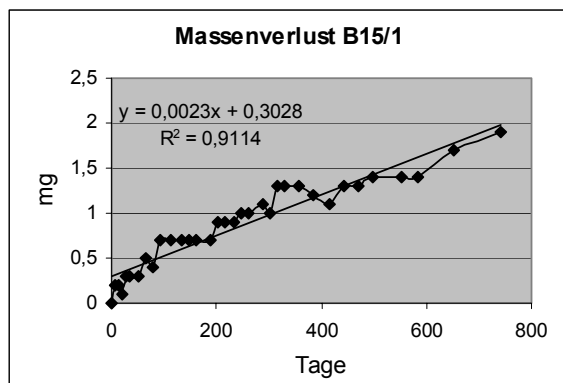
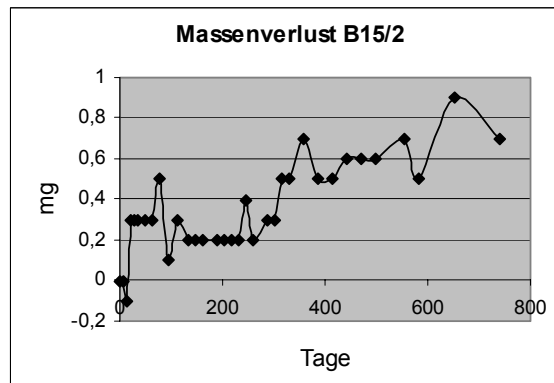


Bild 11.112: Massenverlust B14/2

*Bild 11.113: Massenverlust B15/1**Bild 11.114: Massenverlust B15/2*